

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年1月10日 (10.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/02659 A1

(51) 国際特許分類: C08F 210/08, 4/654, C08L 23/20, C08F 10/08, C08J 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05760

(22) 国際出願日: 2001年7月3日 (03.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2000-200734 2000年7月3日 (03.07.2000) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 得居 伸 (TOKUI, Shin); 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 簡

井俊之 (TSUTSUI, Toshiyuki); 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, KR.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, GB, NL).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



(54) Title: BUTENE COPOLYMER, RESIN COMPOSITION COMPRISING THE COPOLYMER AND MOLDINGS OF THE COMPOSITION, AND SOLID TITANIUM CATALYST FOR PRODUCING THE COPOLYMER AND METHOD FOR PREPARING THE CATALYST

(54) 発明の名称: ブテン系共重合体、その樹脂組成物およびそれらの成形体並びにそれを製造する固体状チタン触媒およびその製造方法

(57) Abstract: A butene copolymer, characterized in that it has a specific modulus of elasticity in tension, molecular weight distribution, limiting viscosity and melting point, and comprises a copolymer unit derived from 1-butene and a copolymer unit derived from an α -olefin having 2 to 10 carbon atoms (except 1-butene); a resin composition comprising the butene copolymer and moldings thereof; and a method for preparing a solid titanium catalyst for producing a polymer from a α -olefin having 4 or more carbon atoms including the above butene polymer, which comprises magnesium, titanium, a halogen, a specific ether compound, a hydrocarbon and a solubilizing agent, and a method for producing an olefin polymer using the catalyst. Moldings from the above copolymer or resin composition are excellent in thermal resistance, low temperature characteristics and handleability, and further exhibits excellent resistance to creep at a high temperature. Accordingly, the copolymer and the resin composition can be advantageously utilized as a resin for molding a pipe.

WO 02/02659 A1

[続葉有]



(57) 要約:

特定の引張弾性率、分子量分布、極限粘度および融点を有し、特定量の炭素数2～10のα-オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）を含有するブテン系共重合体及び該ブテン系共重合体を含有する樹脂組成物並びにその成形体を提供する。また、マグネシウム、チタン、ハロゲン、特定のエーテル化合物、炭化水素および可溶化剤を含有する、上記ブテン系共重合体を含む炭素数4以上のα-オレフィン重合用固体状チタン触媒およびα-オレフィンの製造方法も提供する。

上記の共重合体または樹脂組成物を成形することにより、耐熱性、低温特性、取り扱い易さに加えて耐熱クリープ特性に優れた成形体が得られるので、特にパイプ成形用樹脂としての利用価値が高い。

明細書

ブテン系共重合体、その樹脂組成物およびそれらの成形体
並びにそれを製造する固体状チタン触媒およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、ブテン系共重合体、該共重合体を含有する樹脂組成物および該ブテン系共重合体またはその樹脂組成物からなる成形体並びにそれを製造する固体状チタン触媒およびその製造方法に関し、特に、耐熱性、耐熱クリープ特性
10 および成形後の取扱い易さに優れ、さらに適度な剛性と低温特性に優れる成形体を得ることができるブテン系共重合体、該共重合体を含む樹脂組成物および該ブテン系共重合体またはその樹脂組成物からなる成形体並びにそれを製造する固体状チタン触媒およびその製造方法に関する。

15 背景技術

従来、給水および給湯用配管材料として、亜鉛めっき鋼管、銅管あるいは鉛管などの金属管が使用されているが、鋼管の場合には、錆による赤水あるいは黒水の発生、銅管の場合には、電蝕によるピンホールの発生あるいは青水の発生などの欠点があった。また、軽量化が困難であり、大口径化も容易ではない
20 という問題もあり、新しい配管材料が求められていた。すでに、一部では錆、電蝕によるピンホールが発生しない、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、架橋ポリエチレン、ポリ-1-ブテンなどからなる合成樹脂管が使用されつつある。

しかしながら、ポリ塩化ビニルは、樹脂としては可撓性がなく、衛生面、環境面についても問題がある。また、ポリエチレンは、耐圧性、長期耐久性に劣

るという問題がある。

ポリ－1－ブテンは、耐圧強度、高温（40～120°C）での内圧クリープ耐久性、高・低温特性、耐摩耗性などに優れ、可撓性にも優れることから、給水・給湯管用に適した樹脂の一つである。しかしながら、ポリ－1－ブテンには、可撓性と耐熱性のバランス、および剛性と低温特性のバランスにやや不満足な点があり、さらに、ポリ－1－ブテンを溶融成形すると、成形体の物性がゆっくりと変化し、成形体が安定な物性を示すまでに数日から十数日を要するという特徴があり、その取扱いが難しいという問題があった。

そのため、適度の剛性および可撓性を保持しながら、剛性などのバランスに優れ、かつ成形体の取扱い易さを改善した、より高いレベルの特性を有する樹脂の出現が望まれていた。

本発明者らは、先に、プロピレンの含有率、結晶融点、引張弾性率、極限粘度およびn-デカン可溶分量を特定範囲に規定したブテン-プロピレン共重合体またはその共重合体を含有する樹脂組成物からなる成形体が、耐圧性、耐熱性、剛性、低温特性、成形体の取扱い易さと作業性低下の原因となる埃付着性に優れており、ポリ－1－ブテンに代わり得ることを提案した（特開平9-302038号公報）。

該共重合体は、確かに種々の改善が認められるが、耐熱性、剛性、耐熱クリープ特性がまだ十分ではないという問題があった。

また、従来、エチレンまたは α -オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。例えば、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体からなる固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とからなる

触媒が知られている。

このようなマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分については、すでに多くの提案があり、この固体状チタン触媒成分を用いて、高立体規則性を有する炭素数3以上の α -オレフィンの重

5 合体を高収率で製造することができることも知られている。

例えば、このような固体状チタン触媒成分の製造方法としては、ハロゲン含有マグネシウム化合物の炭化水素溶液と液状のチタン化合物とを接触させて固体生成物を形成させる方法、あるいは、ハロゲン化マグネシウム化合物とチタン化合物を含有する炭化水素溶液から、多価カルボン酸、モノカルボン酸エス

10 テル、多価カルボン酸エステル、多価ヒドロキシ化合物エステル、酸無水物、ケトン、脂肪酸エーテル、脂肪酸カーボネート、アルコキシ基含有アルコール、アリールオキシ基含有アルコール、Si—O—C結合を有する有機ケイ素化合物およびP—O—C結合を有する有機リン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の電子供与体の共存下に固体生成物を形成させる方法が知られている。

15 特に電子供与体としてカルボン酸またはその誘導体（例えば、無水フタル酸など：以下、単にカルボン酸誘導体と称することがある。）を用いて得られる固体状チタン触媒からは、粒径が揃い、かつ微粉量が少ない α -オレフィン（共）重合体が得られることが知られている。

さらに、マグネシウム、チタン、ハロゲン、複数の原子を介して存在する2
20 個以上のエーテル結合を有する化合物（以下、単にポリエーテルと称することがある。）、炭化水素および該ポリエーテル以外の電子供与体を、特定組成で含有する固体状チタン触媒を用い、より粒径分布が狭く、微粉量が少なく、かつ嵩密度の高い α -オレフィン重合体を得る方法も提案されている（特開平6—
336503号公報）。

該固体状チタン触媒により、確かに極めて優れた特性を有するプロピレン重合体を得ることができる。しかし、本発明者らは、該固体状チタン触媒を用いて1-ブテンの重合を行うと、1-ブテンが2-ブテンに異性化する結果重合活性が低下すること、およびカルボン酸誘導体が α -オレフィン重合体中の安定剤の作用を阻害し、長期にわたる強度を不十分なものとする問題点があることを見出した。

発明の開示

従って、本発明の第1の目的は、成形体の剛性、低温特性および耐熱クリープ特性を改善し得るブテン系共重合体(A)および該共重合体(A)を含む樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、ブテン系共重合体(A)および該共重合体(A)を含む樹脂組成物からなる、剛性、低温特性、さらに耐熱クリープ特性に、より優れるブテン系共重合体(A)の成形体および該共重合体(A)を含む樹脂組成物の成形体を提供することにある。

さらに、本発明の第3の目的は、粒径が揃っており、微粉量が少なく、かつ嵩密度の高い、カルボン酸を実質的に含有しない炭素数4以上の α -オレフィンの重合体または共重合体を製造し得る固体状チタン触媒およびその製造方法を提供することにある。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、

(1 a) 引張弾性率E(測定温度23°C)が345 MPa以上および/または

(1 b) 引張弾性率E(測定温度95°C)が133 MPa以上であって、

(2) 重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比、M_w/M_nが2~30、

(3) 極限粘度[η] (溶媒デカリン、測定温度135°C)が1~6 dL/g、

(4) 融点 T_m (示差走査型熱量計) が 150°C 以下であり、かつ、
 1-ブテンから導かれる共重合単位 (a) 99.9 ~ 80 モル% と、炭素数 2
 ~ 10 の α -オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) から導かれる共重合単
 単位 (b) 0.1 ~ 20 モル% とからなるブテン系共重合体 (A) が提供される。

5 また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明において、
 上記ブテン系共重合体 (A) の引張弾性率 E (測定温度 23°C) が、下式

$$E \text{ (MPa)} > 370 - 6.67 \times (\text{炭素数 } 2 \sim 10 \text{ の } \alpha\text{-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) 含有量})$$
 を満たすブテン系共重合体 (A) が提供される。

10 (ただし、炭素数 2 ~ 10 の α -オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) 含
 有量は、共重合体 (A) に対するモル百分率である。)

また、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 または第 2 の発明において、
 上記ブテン系共重合体 (A) の 1/2 結晶転移時間 (X 線回折法) が、40 時
 間以下であるブテン系共重合体 (A) が提供される。

15 また、本発明の第 4 の発明によれば、第 1 ないし第 3 のいずれかの発明にお
 いて、
 上記ブテン系共重合体 (A) の、

$$^{13}\text{C-NMR}$$
 により下式にて求められる B 値が、0.92 ~ 1.1 であり、

$$B \text{ 値} = P_{\text{o}_B} / (2 P_{\text{o}} \cdot P_B)$$

20 (式中、 P_{o_B} は全連鎖数に占めるブテン- α -オレフィンの連鎖数の割合を示
 し、 P_B はブテン成分のモル分率を示し、 P_{o} は α -オレフィンのモル分率を示
 す。) かつ、
 アイソタクティックペンタッド分率 ($^{13}\text{C-NMR}$) が 91% 以上であるブテ
 ン系共重合体 (A) が提供される。

また、本発明の第5の発明によれば、第1ないし第4のいずれかの発明において、

上記ブテン系共重合体(A)の、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比、M_w/M_nが2~7.9であるブテン系共重合体(A)が提供される。

5 また、本発明の第6の発明によれば、第1ないし第5のいずれかの発明において、

上記炭素数2~10のα-オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)から導かれる共重合単位(b)がプロピレン単位であるブテン系共重合体(A)が提供される。

10 また、本発明の第7の発明によれば、第1ないし第6のいずれかの発明において、

示差走査熱量計で測定した上記ブテン系共重合体(A)の吸熱ピーク(融点T_m)が、単一であるブテン系共重合体(A)が提供される。

また、本発明の第8の発明によれば、第1ないし第7のいずれかの発明における上記ブテン系共重合体(A)が、下記成分を含有する触媒系を用いて製造されたものであるブテン系共重合体(A)が提供される。

(c) チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下式で表される2個以上のエーテル結合を有する化合物を含む固体状チタン触媒成分、

20
$$\begin{array}{cccc} R^{22} & R^{n+1} & R^{2n} & R^{24} \\ | & | & | & | \end{array}$$

$$R^{21}-C-O-(-C-\cdots-C-)-O-C-R^{26}$$

$$\begin{array}{cccc} | & | & | & | \\ R^{23} & R^1 & R^n & R^{25} \end{array}$$

(式中、R¹~R²⁶は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、

ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～R²⁶は、ベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には、炭素以外の原子が含まれっていてもよい。nは、2≤n≤10の整数である。)並びに、

5 (d) 周期律表の第I族～第II族金属を含む有機金属化合物触媒成分。

さらに、本発明の第9の発明によれば、

1-ブテンから導かれる共重合単位 (a) 99.9～80モル%と、炭素数2～10のα-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) から導かれる共重合単位 (b) 0.1～20モル%とからなるブテン系共重合体 (A) を含有する樹

10 脂組成物であって、該樹脂組成物の、

(1a) 引張弾性率E (測定温度23°C) が360 MPa以上および/または

(1b) 引張弾性率E (測定温度95°C) が138 MPa以上であって、

(2) 重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比、M_w/M_nが2～30、

(3) 極限粘度[η] (溶媒デカリン、測定温度135°C) が1～6 dl/g、

15 (4) 融点T_m (示差走査型熱量計) が110～150°Cであるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第10の発明によれば、第9の発明において、

上記ブテン系共重合体樹脂組成物の引張弾性率E (測定温度23°C) が、下式

E (MPa) > 400 - 6.67 × (炭素数2～10のα-オレフィン (ただ

20 し、1-ブテンを除く) 含有量) を満たすブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

(ただし、炭素数2～10のα-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) 含有量は、組成物全体に対するモル百分率である。)

また、本発明の第11の発明によれば、第9または第10の発明において、

上記ブテン系共重合体樹脂組成物の1/2結晶転移時間（X線回折法）が、40時間以下であるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第12の発明によれば、第9または第11の発明において、さらに核剤を含んでなるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

5 また、本発明の第13の発明によれば、第12の発明において、上記核剤がアミド系化合物であるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第14の発明によれば、第9ないし第13のいずれかの発明において、

上記ブテン系共重合体樹脂組成物の、

10 $^{13}\text{C-NMR}$ により下式にて求められるB値が、0.90～1.08であり、

$$\text{B値} = P_{\text{oB}} / (2 P_{\text{o}} \cdot P_{\text{B}})$$

（式中、 P_{oB} は全連鎖数に占めるブテン- α -オレフィンの連鎖数の割合を示し、 P_{B} はブテン成分のモル分率を示し、 P_{o} は α -オレフィンのモル分率を示す。）かつ、

15 アイソタクティックペンタッド分率（ $^{13}\text{C-NMR}$ ）が91.5%以上であるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第15の発明によれば、第9ないし第14のいずれかの発明において、

上記ブテン系共重合体樹脂組成物の、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比、 M_w/M_n が2～7.9であるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第16の発明によれば、第9ないし第15のいずれかの発明において、

前記ブテン系共重合体（A）を構成する炭素数2～10の α -オレフィン（た

だし、1-ブテンを除く)から導かれる共重合単位(b)が、プロピレン単位であるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第17の発明によれば、第9ないし第16のいずれかの発明において、

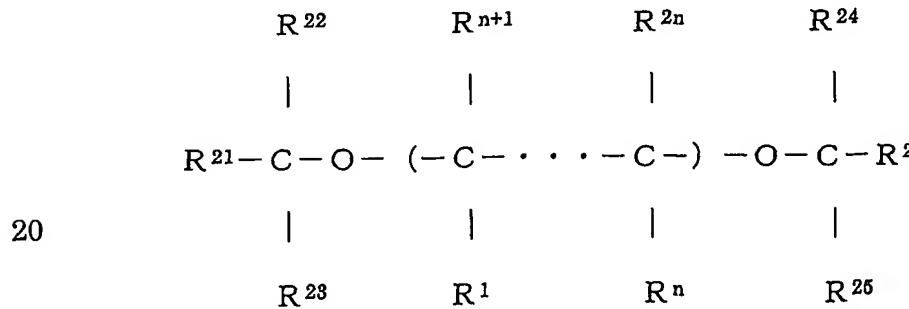
5 上記ブテン系共重合体樹脂組成物が、さらにポリ-1-ブテン(B)を含有するブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第18の発明によれば、第9ないし第17のいずれかの発明において、

前記ブテン系共重合体(A)を40~90重量%および上記ポリ-1-ブテン10 (B)を60~10重量%含有するブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第19の発明によれば、第9ないし第18のいずれかの発明における上記ブテン系共重合体(A)または上記ブテン系共重合体(A)およびポリ-1-ブテン(B)が、下記成分を含有する触媒系を用いて製造されたものであるブテン系共重合体樹脂組成物が提供される。

15 (c) チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下式で表される2個以上のエーテル結合を有する化合物を含む固体状チタン触媒成分、



(式中、R¹~R²⁶は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹~R²⁶は、ベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中

には、炭素以外の原子が含まれていてもよい。nは、 $2 \leq n \leq 10$ の整数である。) 並びに、

(d) 周期律表の第Ⅰ族～第Ⅲ族金属を含む有機金属化合物触媒成分。

さらに、本発明の第20の発明によれば、

5 第1ないし第8のいずれかの発明であるブテン系共重合体(A) または第9ないし第19のいずれかの発明であるブテン系共重合体樹脂組成物からなる成形体が提供される。

また、本発明の第21の発明によれば、第20の発明において、成形体としてのパイプが提供される。

10 また、本発明の第22の発明によれば、第21の発明において、パイプの静水圧試験(測定温度95℃、フープストレス6MPa)において、破壊時間が2万時間以上である成形体が提供される。

また、本発明の第23の発明によれば、第20の発明において、成形体としてのパイプ継ぎ手が提供される。

15 さらに、本発明の第24の発明によれば、

(a') マグネシウム : 5～35重量%

(b') チタン : 0.3～10重量%

(c') ハロゲン : 30～75重量%

(d') 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5～30重量%

20 (e') 炭化水素 : 0.05～20重量% および

(f') 可溶化剤 : 0.05～7重量%

を含有する炭素数4以上のα-オレフィン重合用固体状チタン触媒が提供される。

さらに、本発明の第25の発明によれば、

ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)、ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)を溶解し得る可溶化剤(β)と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する第1の化合物(δ)とを溶媒(γ)中で接触させて溶液(I 5 I)を得、該溶液(I I)に液体状態のチタン化合物(ε)を接触させて得る炭素数4以上のα-オレフィン重合用固体状チタン触媒が提供される。

また、本発明の第26の発明によれば、

カルボン酸誘導体を実質的に含有しない第24または第25の発明における炭素数4以上のα-オレフィン重合用固体状チタン触媒が提供される。

10 本発明におけるカルボン酸誘導体としては、カルボン酸エステル、カルボン酸無水物などが例示できる。また、該カルボン酸誘導体を実質的に含有しないとは、上記α-オレフィン重合用固体状チタン触媒中の、カルボン酸誘導体の含有量が5重量%以下であることをいう。該カルボン酸誘導体の含有量は、1重量%以下であることが好ましく、500 ppm以下であることがさらに好ましく、100 ppm以下であることが特に好ましい。

さらに、本発明の第27の発明によれば、

(a ') マグネシウム : 5~35重量%

(b ') チタン : 0.3~10重量%

(c ') ハロゲン : 30~75重量%

20 (d ') 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5~30重量%

(e ') 炭化水素 : 0.05~20重量% および

(f ') 可溶化剤 : 0.05~7重量%

を含有する固体状チタン触媒(A ')、周期律表第I族~第III族から選択さ

れる金属を含む有機金属化合物 (B') と、必要に応じて加えられる電子供与体 (C') の存在下に、炭素数 4 以上の α -オレフィンを重合または共重合する炭素数 4 以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法が提供される。

5 さらに、本発明の第 28 の発明によれば、

ハロゲン含有マグネシウム化合物 (α)、ハロゲン含有マグネシウム化合物 (α) を溶解し得る可溶化剤 (β) と、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する第 1 の化合物 (δ) とを溶媒 (γ) 中で接触させて溶液 (I I) を得、該溶液 (I I) に液体状態のチタン化合物 (ε) を接触させて得た 10 固体状チタン触媒 (A')、周期律表第 I 族～第 I I I 族から選択される金属を含む有機金属化合物 (B') と、必要に応じて加えられる電子供与体 (C') の存在下に、炭素数 4 以上の α -オレフィンを重合または共重合する炭素数 4 以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第 29 の発明によれば、

15 カルボン酸誘導体を実質的に含有しない第 27 または第 28 の発明における固体状チタン触媒 (A')、周期律表第 I 族～第 I I I 族から選択される金属を含む有機金属化合物 (B') と、必要に応じて加えられる電子供与体 (C') の存在下に、炭素数 4 以上の α -オレフィンを重合または共重合する炭素数 4 以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法が提供される。

20 また、本発明の第 30 の発明によれば、第 27 ないし第 29 のいずれかの発明において、

1-ブテンまたは 1-ブテンと他の炭素数 4 以上の α -オレフィンとを重合または共重合する炭素数 4 以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第31の発明によれば、本発明の第27ないし第30のいずれかの発明において、

炭素数4以上の α -オレフィンの重合または共重合により得られる α -オレフィン重合体または共重合体の α -オレフィン含有量が50モル%以上である

5 炭素数4以上の α -オレフィン重合体または共重合体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るブテン系共重合体、その樹脂組成物およびそれらの成形体並びにそれを製造する固体状チタン触媒およびその製造方法について具体的

10 に説明する。

(i) ブテン系共重合体

本発明のブテン系共重合体(A)は、1-ブテンと炭素数2～10の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)との共重合体であり、1-ブテンと炭素数2～10の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)との組成比がモル比で99.9/0.1～80/20、好ましくは99/1～90/10、特に好ましくは99/1～92/8である。特に好ましいのは1-ブテンとプロピレンの共重合体である。

本発明のブテン系共重合体(A)は、炭素数2～10の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)の含有率が異なる2種以上の1-ブテンと α -オレフィンとの共重合体の混合物、例えば、1-ブテン/ α -オレフィン共重合体の組成比がモル比で99.9/0.1～80/20と80/20～99.9/0.1との混合物であってもよい。また、該共重合体(A)の特性を損なわない範囲内で少量の第三の α -オレフィンをさらに含有する3元～4元共重合体であってもよい。例えば、1-ブテン/プロピレン共重合体に少量の4-メチ

ルー 1-ペンテン、エチレン、ヘキセン、ペンテン、ヘプテン、オクテンを含有する 3 元～4 元共重合体であってもよい。

本発明のブテン系共重合体 (A) は、23°C にて測定した引張弾性率 E が、345 MPa 以上、好ましくは 345～480 MPa、特に好ましくは 380 5～450 MPa である。

また、本発明のブテン系共重合体 (A) は、95°C にて測定した引張弾性率 E が、133 MPa 以上、好ましくは 135～245 MPa である。

本発明のブテン系共重合体 (A) は、上記の物性である引張弾性率の両者、もしくはいずれかの引張弾性率を有することが必須である。

10 また、本発明のブテン系共重合体 (A) を含有する樹脂組成物は、23°C にて測定した引張弾性率 E が、360 MPa 以上、好ましくは 380～550 MPa、特に好ましくは 400～550 MPa である。

また、本発明のブテン系共重合体 (A) を含有する樹脂組成物は、95°C にて測定した引張弾性率 E が、138 MPa 以上、好ましくは 150～245 M 15 Pa である。

本発明のブテン系共重合体 (A) を含有する樹脂組成物は、上記の物性である引張弾性率の両者、もしくはいずれかの引張弾性率を有することが必須である。

さらに、本発明のブテン系共重合体 (A) の引張弾性率 E (測定温度 23°C) 20 は、

$E \text{ (MPa)} > 370 - 6.67 \times (\text{炭素数 } 2 \sim 10 \text{ の } \alpha\text{-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) 含有量})$ 、望ましくは、

$E \text{ (MPa)} > 390 - 6.67 \times (\text{炭素数 } 2 \sim 10 \text{ の } \alpha\text{-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) 含有量})$ の関係式を満たすことが好ましい。ただし、炭素

数2～10のα-オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）含有量は、共重合体（A）に対するモル百分率である。

また、本発明のブテン系共重合体（A）を含有する樹脂組成物の引張弾性率E（測定温度23°C）は、

5 E (MPa) > 400 - 6.67 × (炭素数2～10のα-オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）含有量)、

望ましくは、

E (MPa) > 420 - 6.67 × (炭素数2～10のα-オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）含有量) の関係式を満たすことが好ましい。ただし、炭素

10 数2～10のα-オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）含有量は、組成物全体に対するモル百分率である。

上記の不等式は、横軸を炭素数2～10のα-オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）含有量とし、縦軸を引張弾性率Eとしたグラフに、実施例および比較例の数値をプロットして得られる。

15 ブテン系共重合体（A）または該ブテン系共重合体（A）を含有する樹脂組成物の引張弾性率Eが前記範囲内であると、これらから成形したパイプは、パイプ敷設後、自重による変形を防止するためのサポートが過多にならない適度の硬度を有する。さらに、引張弾性率Eが炭素数2～10のα-オレフィン（ただし、1-ブテンを除く）含有量との関係において、前記不等式を満足する場合には、例えば、パイプ施工時の可撓性と、施工後のパイプの強度が両立しており、その実用性が高い。

本発明のブテン系共重合体（A）の重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nは、2～30、好ましくは2～20、さらに好ましくは2～7.9、特に好ましくは2～6、一層好ましくは2～5であり、また、成形性

を特に重視する立場からは、3～30、好ましくは3～20、さらに好ましくは3～7.9、特に好ましくは3～6、一層好ましくは3～5であることが望ましい。また、ブテン系共重合体(A)を含有する樹脂組成物のM_w／M_nは、2～30、好ましくは2～20、さらに好ましくは2～7.9、特に好ましくは2～6、一層好ましくは2～5であり、また、成形性を特に重視する立場からは、3～30、好ましくは3～20、さらに好ましくは3～7.9、特に好ましくは3～6、一層好ましくは3～5であることが望ましい。

M_w／M_nが前記範囲内であると、これらから成形したパイプは、加工性に優れ、特にパイプの押出成形性に優れる。

また、本発明のブテン系共重合体(A)または該ブテン系共重合体(A)を含有する樹脂組成物は、135℃のデカリン中の極限粘度[η]が、1～6dl/g、好ましくは2～4dl/gである。極限粘度[η]が、前記範囲内であると、これらから成形したパイプは、強度が十分であり、パイプの押出成形性に優れる。

本発明のブテン系共重合体(A)または該ブテン系共重合体(A)を含有する樹脂組成物の示差走査型熱量計で測定した結晶の融点T_mは、それぞれ150℃以下および110～150℃である。前記範囲内であると、これらから成形したパイプの加工性と耐熱性とのバランスに優れる。なお、融点T_mとは、以下の方法で測定したT_{m1}を意味する。

すなわち、共重合体(A)または該共重合体(A)を含有する樹脂組成物を200℃で融解プレスして5分間保持した後、室温まで約10℃/分の冷却速度で冷却プレスしてシートを成形した。得られたシートを、1週間室温で放置後、示差走査型熱量計を用いて、10℃/分の加熱速度で20℃から200℃まで昇温したときのI型結晶の融解ピーク温度をT_{m1}とした。なお、一度、

T_{m_1} を測定したサンプルは、同様な測定を行っても異なったピークを示すので、 T_{m_1} 測定時には、必ず新たにサンプルを作成する必要がある。例えば、 T_{m_1} 測定後、10分間保持して、200°Cから10°C/分の冷却速度で20°Cまで降温し、5分間保持した後、さらに、10°C/分の加熱速度で200°Cまで昇温したときに現れる T_{m_2} は、 T_{m_1} とは異なり、 T_{m_1} より低温側のII型結晶の融解ピークを示す。

本発明のブテン系共重合体(A) または該ブテン系共重合体(A) を含有する樹脂組成物は、示差走査型熱量計で測定したブテン系共重合体(A) または該樹脂組成物の吸熱ピーク(融点 T_m)が実質的に单一であることが好ましい。

ここで、「吸熱ピークが実質的に单一」とは、融点付近の吸熱ピークの面積の総計に占める、主ピークの面積の割合が80%以上であることをいう。上記主ピークの面積の割合は、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、特に好ましくは98%以上である。

さらに、本発明のブテン系共重合体(A) または該ブテン系共重合体(A) を含有する樹脂組成物は、1/2結晶転移時間(X線回折法)が40時間以下、特に30時間以下であることが好ましい。

本発明のブテン系共重合体(A) は、NMR分析により算出したランダム共重合性を示すB値が0.92~1.1、好ましくは0.93~1.1であり、かつ、アイソタクティックペンタッド分率($^{13}\text{C-NMR}$)が91%以上、好ましくは91~100%、さらに好ましくは92~100%、特に好ましくは93~100%であることが望ましい。

また、本発明のブテン系共重合体(A) を含有する樹脂組成物は、上記B値が0.90~1.08であり、好ましくは0.91~1.08であり、かつ、アイソタクティックペンタッド分率が91.5%以上、好ましくは91.5~

100%、さらに好ましくは92~100%、特に好ましくは93~100%であることが望ましい。

なお、ここでいう組成物のB値は、組成物の各構成成分に由来するピーク面積の和から本明細書第63頁に記載の式に従って求められるものである。

5 B値およびアイソタクティックペンタッド分率が前記範囲にあると、ブテン系共重合体(A)または該ブテン系共重合体(A)を含有する樹脂組成物の引張弾性率が増大することになるので好ましい。

本発明のブテン系共重合体(A)、またはブテン系共重合体(A)およびポリ-1-ブテン(B)の製造に用いる触媒としては、下記のチグラー型触媒、メタロセン系触媒などが好適であるが、前者がより好ましい。例えば、

10 (c) 周期律表IVB族金属、ハロゲンおよびマグネシウムを含有する固体IVB族金属触媒成分

(d) 周期律表第I族~第III族金属を含む有機金属化合物触媒成分、必要ならば、さらに

15 (e) シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペニタジエニル基またはこれらの誘導体を含む有機ケイ素化合物触媒成分から形成される α -オレフィン重合用触媒。

周期律表IVB族金属はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであるが、チタンが好ましい。周期律表第I族~第III族金属はアルミニウムが好ましい。

20 触媒成分(c)の調製に用いられるIVB族金属化合物としては、例えば $Ti(O R^a)_g X_{4-g}$ (R^a は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲン原子、 g は $0 \leq g \leq 4$ の数である。)を挙げることができる。

該チタン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、該チタン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などで

希釈されていてもよい。

触媒成分 (c) の調製に用いられるマグネシウム化合物は、還元性を有しても、いなくてもよい。マグネシウム化合物は、単独で用いることもできるが、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成させて使用してもよい。

5 また、マグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。

還元性を有するマグネシウム化合物は、マグネシウム-炭素結合あるいはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物である。

還元性を有しないマグネシウム化合物は、前記した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分 (c) の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物は、例えば、 $Mg(O R^b)_h X_{2-h}$ (R^b は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、X はハロゲン、h は $0 \leq h \leq 2$ の数である)、または、還元性を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させて製造される。

15 本発明においては、前記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複合物あるいは他の金属化合物との混合物も使用可能である。さらに、前記マグネシウム化合物を 2 種以上組み合わせた混合物であってもよい。

還元性を有しないマグネシウム化合物を使用する場合には、還元性を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させることができる。この方法は、例えば、特開昭 58-830006 号公報に記載されている。

固体触媒成分 (c) を調製する際には、さらに電子供与体を用いるが、電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物などの含

酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートなどの含窒素電子供与体などを挙げることができる。

好ましい化合物はエーテル、特に好ましい化合物は、下記のジェーテルのような2個以上のエーテル結合を有する化合物である。

5 R^{22} R^{n+1} R^{2n} R^{24}
 | | | |
 $R^{21}-C-O-(-C-\cdots-C-)-O-C-R^{26}$
 | | | |
 R^{23} R^1 R^n R^{25}

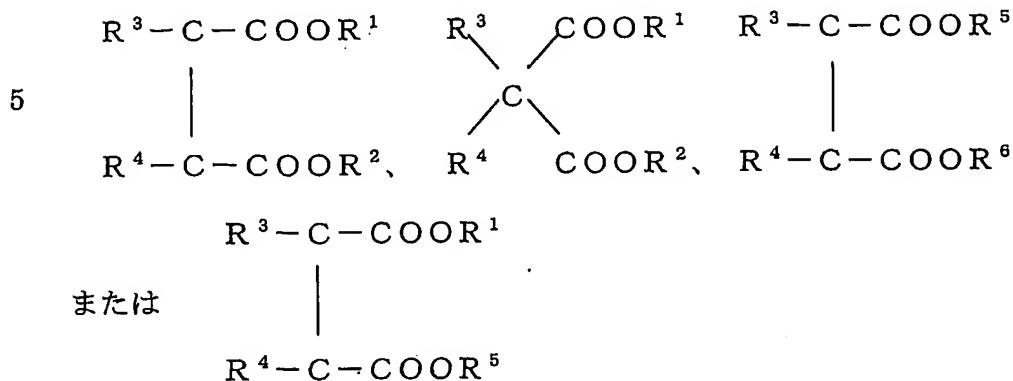
10 (R¹～R²⁶は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～R²⁶は、協同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には、炭素以外の原子が含まれっていてもよい。nは2≤n≤10の整数である。)

15 上記の2個以上のエーテル結合を有する化合物としては、2-(2-エチルヘキシル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパンなどが挙げられるが、好ましいのは2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキ

20

シプロパンなどのジエーテルである。

電子供与体がエステルの場合は、下記式で示されるものが好ましい。



10 (R¹ は非置換または置換基を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、 R² 、 R⁵ 、 R⁶ は水素または、非置換あるいは置換基を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、 R³ 、 R⁴ は水素または、非置換あるいは置換基を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、 R³ と R⁴ は互いに連結されていてもよい。)

また、 R³ 、 R⁴ の少なくとも一方は、非置換または置換基を有する炭化水素基であるのが好ましい。 R¹ ~ R⁶ の置換基を有する炭化水素基としては、 N 、 O 、 S などの異原子を含むもので、例えば C—O—C 、 COOR 、 COO H 、 OH 、 SO₃H 、 —C—N—C— 、 NH₂ などの基を有するものが挙げられる。好ましい有機酸のエステルは、ジイソブチルフタレートなどである。

さらに、 R⁷COOR⁸ (式中、 R⁷ および R⁸ は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であって、少なくともいずれかが分岐鎖状 (脂環状を含む) または環含有鎖状の基である。) で示されるモノカルボン酸エステルを挙げることができる。また炭酸エステルを選択することもできる。

電子供与体を、固体触媒成分 (c) の調製の出発原料として使用する必要はないが、固体触媒成分 (c) の調製の過程で電子供与体に変化せしめ得る化合

物を用いることもできる。

本発明における固体触媒成分（c）は、前記したようなマグネシウム化合物（金属マグネシウムを含む）、チタン化合物、および電子供与体を接触させることにより製造されるが、マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から
5 高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、前記の成分は、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの、他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

固体触媒成分（c）を調製する際に用いられる前述した各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えば、マグネシウム化合物
10 1モル当たり、電子供与体は約0.01～10モル、好ましくは0.05～5モルの比率で、チタン化合物は約0.01～500モル、好ましくは0.05～300モルの比率で用いられる。

このように調製された固体触媒成分（c）は、マグネシウム、チタン、ハロゲンと電子供与体とを含有している。
15 固体触媒成分（c）において、ハロゲン/チタン（原子比）は約4～200、好ましくは約5～100であり、電子供与体/チタン（モル比）は約0.1～1.0、好ましくは約0.2～約6であり、マグネシウム/チタン（原子比）は約1～100、好ましくは約2～50である。

固体触媒成分（c）は、市販のハロゲン化マグネシウムと比べ、結晶サイズ
20 の小さいハロゲン化マグネシウムを含み、比表面積は約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは約 $60\text{ }-\text{ }1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは約 $100\text{ }-\text{ }800\text{ m}^2/\text{g}$ である。そして、固体触媒成分（c）は、前記の成分が一体となって触媒成分を形成しているので、ヘキサン洗浄によって実質的にその組成が変わることがない。

固体触媒成分（c）は、単独で使用することもできるが、また、例えば、ケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィンなどの無機化合物または有機化合物にて希釈して使用することもできる。

高活性チタン触媒成分の調製法などについては、例えば、特開昭 50-108385
 5 号公報、同 50-126590 号公報、同 51-20297 号公報、同 51-28189 号公報、
 同 51-64586 号公報、同 51-92885 号公報、同 51-136625 号公報、同 52-
 87489 号公報、同 52-100596 号公報、同 52-147688 号公報、同 52-104593
 号公報、同 53-2580 号公報、同 53-40093 号公報、同 53-40094 号公報、
 同 53-43094 号公報、同 55-135102 号公報、同 55-135103 号公報、同 55-
 10 -152710 号公報、同 56-811 号公報、同 56-11908 号公報、同 56-18606
 号公報、同 58-83006 号公報、同 58-138705 号公報、同 58-138706 号公
 報、同 58-138707 号公報、同 58-138708 号公報、同 58-138709 号公報、
 同 58-138710 号公報、同 58-138715 号公報、同 60-23404 号公報、同 61
 -21109 号公報、同 61-37802 号公報、同 61-37803 号公報などに開示され
 15 ている。

(d) 周期律表の第 I 族～第 III 族金属を含む有機金属化合物触媒成分は、
 有機アルミニウム化合物触媒成分が代表的であり、少なくとも分子内に 1 個の
 アルミニウム－炭素結合を有する化合物である。例えば、

(i) 一般式 $R^c_j A_1 (OR^d)_k H_m X_p$
 20 (R^c および R^d は炭素数 1 ～ 15 の炭化水素基であり、これらは互いに同
 一でも異なっていてもよい。X はハロゲン原子を表わし、j は $0 < j \leq 3$ 、k
 は $0 \leq k < 3$ 、m は $0 \leq m < 3$ 、p は $0 \leq p < 3$ の数であって、しかも $j + k$
 $+ m + p = 3$ である。) で表わされる有機アルミニウム化合物であり、 R^c およ
 び R^d は好ましくは炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基である。

(ii) 一般式 $M^1 A_1 R^c_4$

(M^1 は L i、 N a、 K であり、 R^c は前記と同じである。) で表わされる第 I 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物である。

(i) に属する有機アルミニウム化合物を例示する。

5 一般式 $R^c_j A_1 (OR^d)_k$

(R^c および R^d は前記と同じであり、 j は $1 \leq j \leq 3$ 、 k は $0 \leq k \leq 1$ の数であり、 $j + k = 3$ である。)、

一般式 $R^c_j A_1 X_p$

(R^c は前記と同じであり、 X はハロゲン原子を示し、 j は $0 < j < 3$ 、 p 10 は $0 < p < 3$ の数であり、 $j + p = 3$ である。)、

一般式 $R^c_j A_1 H_m$

(R^c は前記と同じであり、 H は水素を示し、 j は $2 \leq j < 3$ 、 m は $0 < m \leq 1$ の数であり、 $j + m = 3$ である)、

一般式 $R^c_j A_1 (OR^d)_k X_p$

15 (R^c および R^d は前記と同じであり、 X はハロゲン原子を示し、 j 、 k 、 p は $0 < j \leq 3$ 、 $0 \leq k < 3$ 、 $0 \leq p < 3$ の数であり、 $j + k + p = 3$ である。)。

また、 2 種以上のアルミニウム化合物が結合したアルキルアルミニウムを用いることもできる。

20 固体触媒成分 (c)、 および有機金属化合物触媒成分 (d) に、 任意に加える有機ケイ素化合物触媒成分 (e) は、 シクロペンチル基、 シクロペンテニル基、 シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体を構造中に含む有機ケイ素化合物であり、 例えば、 下記の一般式で表わされる化合物が挙げられる。

$R^e R^f_q S_i (OR^g)_{3-q}$

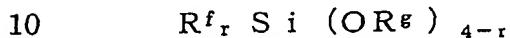
(R^e はシクロペンチル基、 シクロペンテニル基、 シクロペンタジエニル基

またはこれらの誘導体であり、 R^f および R^g は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、アルキル基などで架橋されていてもよい。 q は $0 < q \leq 3$ の数である。)

R^f および R^g は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などであり、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、シクロペンチル、

5 シクロペンテニル、シクロペンタジエニル基などを例示することができる。 R^f および R^g は同じでも、異なっていてもよい。 R^e がシクロペンチル基であり、 R^f がアルキル基またはシクロペンチル基であり、 R^g がアルキル基、特にメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

また、下記の一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



(R^f および R^g は前記と同じである。 r は $0 < r < 4$ の数である。)

R^f および R^g は特に限定されないが、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル基などを例示することができる。 R^f および R^g は同じでも、異なっていてもよい。

15 具体的には、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが例示されるが、好ましいのはシクロヘキシルメチルジメトキシシランなどである。

本発明のブテン系共重合体 (A) および該共重合体 (A) を含有する樹脂組成物は、前記した触媒の存在下に、1-ブテンと α -オレフィンとの共重合を行って製造されるが、このような共重合 (本重合) を行う前に以下に述べるような予備重合を行ってもよい。

予備重合においては、通常、固体触媒成分 (c) を有機金属化合物触媒成分 (d) の少なくとも一部と組み合わせて用いる。この際、有機ケイ素化合物触

媒成分（e）の一部または全部を共存させておくこともできる。

予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度の触媒を用いることができる。

予備重合における固体触媒成分（c）の濃度は、例えば、後述する不活性炭
5 化水素媒体 1 L 当り、チタン原子換算で、通常約 0.5 ~ 100 ミリモル、好
ましくは約 1 ~ 50 ミリモルの範囲である。

有機金属化合物触媒成分（d）の量は、固体触媒成分（c）1 g 当り 0.1
~ 500 g、好ましくは 0.3 ~ 300 g の重合体が生成するような量であれ
ばよく、例えば、固体触媒成分（c）中のチタン原子 1 モル当り、通常約 0.
10 1 ~ 100 モル、好ましくは約 0.5 ~ 50 モルの量である。

予備重合は、不活性炭化水素媒体に α -オレフィンおよび上記の触媒成分を
加え、温和な条件下に行なうことが好ましい。

予備重合に用いられる不活性炭化水素媒体としては、プロパン、ブタン、ペ
ンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪
15 族炭化水素：シクロ pentan、シクロ hexan、メチルシクロ pentan などの
脂環族（脂環式）炭化水素：ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化
水素：エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいは
これらの混合物などを挙げることができる。これらの不活性炭化水素媒体の
うちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

20 予備重合で使用される α -オレフィンは、本重合で使用される α -オレフィ
ンと同一であっても、異なっていてもよい炭素数が 2 ~ 10、好ましくは 3 ~
10 の α -オレフィンである。予備重合により、高結晶性の α -オレフィン重
合体が得られる。

予備重合の反応温度は、生成する予備重合体が実質的に不活性炭化水素媒体

中に溶解しないような温度であればよく、通常約-20～+80°C、好ましくは約-20～+60°C、さらに好ましくは0～+40°Cの範囲である。

なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。

5 分子量調節剤は、135°Cのデカリン中で測定した予備重合により得られる重合体の極限粘度[η]が、約0.2 dL/g以上、好ましくは約0.5～1.0 dL/gになるような量で用いる。

予備重合は、上記のように、例えば、チタン触媒成分1g当たり約0.1～5.00g、好ましくは約0.3～3.00gの重合体が生成するように行う。

10 予備重合は、回分式または連続式のいずれにても行うことができる。

上記のようにして予備重合を行った後、あるいは予備重合を行うことなく、前述した固体触媒成分(c)、有機金属化合物触媒成分(d)および有機ケイ素化合物触媒成分(e)から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、本発明の1-ブテンと炭素数2～10のα-オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)との共重合体を製造するための本重合を行うことが好ましい。

本重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれの重合法によってもよい。溶液重合の場合の溶媒は、不活性炭化水素溶媒であることが好ましいが、重合条件で液状のオレフィンを使用することもできる。反応器中の気相におけるα-オレフィンと1-ブテンとのモル比は0.001～0.1、好ましくは0.002～0.08である。

重合温度は、生成する重合体が実質的に不活性炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常約-20～+100°C、好ましくは約-20～+80°C、さらに好ましくは0～+40°Cの範囲であり、圧力は通常、常圧～1×10 MPa、好ましくは2×10⁻¹～5 MPaである。

本重合は回分式、半連続式または連続式で行うことができ、また、重合条件を変えて多段重合を行うこともできる。

本発明の共重合体（A）の製造において、例えば、固体触媒成分（c）は、重合容積1L当たりチタン原子に換算して、通常は約0.005～0.5ミリモル、好ましくは約0.01～0.5ミリモルの量で用いられる。また、有機金属化合物触媒成分（d）は、例えば、重合系中の固体触媒成分（c）中のチタン原子1モルに対し、有機金属化合物触媒成分（d）中の金属原子が、通常約1～2000モル、好ましくは約5～500モルとなるような量で用いられる。さらに、有機ケイ素化合物触媒成分（e）は、有機金属化合物触媒成分（d）中の金属原子1モル当たり、有機ケイ素化合物触媒成分（e）中のSi原子換算にて、通常は0.001～2モル、好ましくは約0.001～1モル、特に好ましくは約0.001～0.5モルとなるような量で用いられる。

（i i）樹脂組成物

本発明のブテン系共重合体（A）を含有する樹脂組成物は、通常本発明のブテン系共重合体（A）と他の重合体を含有する組成物であるが、共重合体（A）に、別途重合して得た α -オレフィンの単独重合体および／または共重合体を混合した樹脂組成物であることが好ましい。本発明のブテン系共重合体（A）に混合する重合体として好ましいものは、炭素数2～20の α -オレフィンの単独重合体または共重合体であり、より好ましいものは、炭素数4～20の α -オレフィンの単独重合体または共重合体である。好ましい組成比は、本発明のブテン系共重合体（A）が40～90質量%、他の重合体が60～10質量%であり、より好ましくは、それぞれ60～90質量%および40～10質量%である。

混合する（共）重合体は、例えば、樹脂組成物からパイプを成形することを

目的とする場合には、本発明のブテン系共重合体（A）と異なるブテン系共重合体、特にポリ－1－ブテン（B）、とりわけ、ブテン系共重合体（A）の製造のための好適な触媒を用いて重合したポリ－1－ブテン（B）が好ましい。ポリ－1－ブテン（B）は、全樹脂の30質量%以下、好ましくは30～5質量%混合される。また、パイプ中のブテン系共重合体（A）の α －オレフィン含有量は、好ましくはプロピレン含有率が1モル%超10モル%未満となるように混合されると、押出成形性が向上する。

本発明においては、炭素数2～10の α －オレフィン（ただし、1－ブテンを除く）含有率が1モル%超のブテン系共重合体（A）と、炭素数2～10の α －オレフィン（ただし、1－ブテンを除く）含有率が1モル%以下のポリ－1－ブテン（B）との混合物が特に好ましい。

混合されるポリ－1－ブテン（B）は、分子量が極限粘度 $[\eta]$ で1～5 d l / gであるものが好ましい。さらに、ブテン－プロピレン共重合体（A）とポリ－1－ブテン（B）との組成物を用いる場合、ブテン－プロピレン共重合体（A）とポリ－1－ブテン（B）の分子量は、ポリ－1－ブテン（B）の極限粘度 $[\eta]_B$ とブテン－プロピレン共重合体（A）の極限粘度 $[\eta]_{BP}$ の比、 $[\eta]_B / [\eta]_{BP}$ が0.1～1.0、好ましくは0.2～0.9、特に好ましくは0.3～0.8の関係を有することが望ましい。

本発明のブテン系共重合体（A）または該ブテン系共重合体（A）を含有する樹脂組成物には、本発明の物性を損なわない範囲で他の重合体、例えばエチレン－プロピレンランダム共重合体などのエチレン系ランダム共重合体、S E B S、S B S、S E P Sなどのスチレン系ブロック共重合体のような柔軟な α －オレフィン共重合体を含有させてもよい。

さらに、本発明のブテン系共重合体（A）または樹脂組成物には、通常添加

して使用される各種の配合剤、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリップ剤、核剤、顔料、染料、滑剤などを添加してもよい。

上記核剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン（ポリアミド）、
5 ポリカプロラクトン、タルク、酸化チタン、1, 8-ナフタルイミド、フタルイミド、アリザリン、キニザリン、1, 5-ジヒドロキシ-9, 10-アントラキノン、キナリザリン、2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム、2-メチル-9, 10-アントロキノン、アントロン、9-メチルアントラセン、アントラセン、9, 10-ジヒドロアントラセン、1, 4-ナフトキノン、1,
10 1-ジナフチル、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、酸化亜鉛、ハイドロキノン、アントラニル酸、エチレンビスステアリルアミド、ソルビトール誘導体、さらには、特開平8-48838号公報に記載のポルカルボン酸系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物およびポリアミノ酸系アミド化合物、特公平5-58019号公報に記載のビニルシクロアルカン重合体などが挙げられる。

これらの中でも、アミド化合物を特に好ましく用いることができる。

本発明の樹脂組成物を調製する方法は、特に限定されないが、例えば、一軸押出機、多軸押出機を用いて、共重合体（A）と混合用重合体を溶融混合する方法、バンバリミキサー、ニーダーなどを用いて溶融混練した後、造粒または粉碎する方法などが挙げられる。また、共重合体（A）と混合用重合体を別途に重合し、それぞれ得られた重合溶液をそのまま攪拌混合する方法などを挙げることもできる。

（i i i）成形体

本発明のブテン系共重合体（A）または該ブテン系共重合体（A）を含有す

る樹脂組成物は、例えば、一軸押出機または多軸押出機を用いて常法により成形体に成形される。具体例には、パイプ、パイプ継手、シート、箱体などの多種多様な形状の成形体とすることができます。

本発明のブテン系共重合体 (A) または該ブテン系共重合体 (A) を含有する樹脂組成物から、例えば、一軸押出機を用いて、常法により成形したパイプの外径と厚みの比は 5～20、好ましくは 6～18 の範囲であり、パイプの静水圧試験 (測定温度 95°C、フープストレス 6 MPa) における破壊時間は 2 万時間以上である。これは、パイプが極めて高い耐圧強度を有することを意味する。

10 (i v) 固体状チタン触媒 (A ')

本発明の固体状チタン触媒 (A ') の組成は、(a') マグネシウム：5～35 質量%、好ましくは 8～30 質量%、より好ましくは 10～28 質量%、さらに好ましくは 12～25 質量%、(b') チタン：0.3～1.0 質量%、好ましくは 0.5～8 質量%、より好ましくは 0.8～6 質量%、さらに好ましくは 1～5 質量%、(c') ハロゲン：30～75 質量%、好ましくは 35～75 質量%、より好ましくは 38～72 質量%、さらに好ましくは 40～70 質量%、(d') 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30 質量%、好ましくは 1～27 質量%、より好ましくは 3～25 質量% さらに好ましくは 5～23 質量%、(e') 炭化水素：0.05～20 質量%、好ましくは 0.1～1.5 質量%、より好ましくは 1～1.2 質量%、さらに好ましくは 2～1.0 質量%、および (f') 可溶化剤：0.05～7 質量%、好ましくは 0.1～5 質量%、より好ましくは 0.15～4 質量%、さらに好ましくは 0.2～3 質量% である。

固体状チタン触媒 (A ') において、(e') 炭化水素の含有量が 20 質量%

を超えると触媒粒子間の凝集が起こり、触媒の粒子性状が悪化することがあり、また得られる α -オレフィン重合体の粒子性状が悪化することがある。一方、(e') 炭化水素の含有量が 0.05 質量%未満であると触媒の粒子性状が悪化するとともに、 α -オレフィン重合の重合活性が低下し、さらに得られる α -オレフィン重合体の立体規則性も低下することがあり、また嵩密度が低下し、微粉が増加することがある。

さらに、固体状チタン触媒 (A') は、カルボン酸誘導体を実質的に含有しないことが好ましい。

固体状チタン触媒 (A') の構造、各成分の結合状態は不明であるが、触媒 10 (A') を大量のヘキサンで十分洗浄し、0.1～1 Torr, 室温の条件下で 2 時間以上乾燥した後、ICP (原子吸光分析)、GC などにより測定して各成分の含有量が決定される。

なお、固体状チタン触媒 (A') には、成分 (a')～(f') 以外の他の成分、例えば、担体などが含まれていてもよい。但し、このような他の成分の含有量は 50 質量%以下、好ましくは 40 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下、さらに好ましくは 20 質量%以下である。

[固体状チタン触媒 (A') の製造]

本発明の固体状チタン触媒 (A') は、ハロゲン含有マグネシウム化合物 (α) と、ハロゲン含有マグネシウム化合物 (α) を溶解し得る可溶化剤 (β) とを 20 溶媒 (γ) 中で接触させて溶液 (I) を得、該溶液 (I) に複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する第 1 の化合物 (δ) を加えて溶液 (II) を得、該溶液 (II) に液体状態のチタン化合物 (ε) を接触させて溶液 (III) を得るか、さらに溶液 (III) から固体を分離する方法により製造される。ハロゲン含有マグネシウム化合物 (α)、可溶化剤 (β) と、

第1の化合物（δ）とを溶媒（γ）中で接触させて溶液（II）を調製してもよい。

また、本発明の固体状チタン触媒（A'）は、ハロゲン含有マグネシウム化合物（α）と、ハロゲン含有マグネシウム化合物（α）を溶解し得る可溶化剤5（β）とを溶媒（γ）中で接触させて溶液（I）を得、該溶液（I）に複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する第1の化合物（δ）を加えて溶液（II）を得、該溶液（II）に液体状態のチタン化合物（ε）を接触させて溶液（III）を得、該溶液（III）に複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する第2の化合物（δ'）を加えて溶液（IV）を得るか、さらに溶液（IV）から固体を分離する方法により製造される。

この際、ハロゲン含有マグネシウム化合物（α）、可溶化剤（β）と、第1の化合物（δ）とを溶媒（γ）中で接触させて溶液（II）を調製してもよい。

本発明の固体状チタン触媒（A'）の製造方法の1例を、次に可溶化剤（β）としてアルコールを用いた場合で説明するが、アルコール以外の可溶化剤（β）15を用いた場合も本質的に変わることろはない。

炭化水素溶媒（γ）中でハロゲン含有マグネシウム化合物（α）とアルコールとを接触させ、ハロゲン含有マグネシウム化合物（α）が、アルコールと炭化水素溶媒（γ）との混合溶媒中に溶解した均一溶液（ハロゲン含有マグネシウム化合物溶液）（I）を調製する。

この場合、アルコールは、ハロゲン含有マグネシウム化合物（α）1モルに対して1～40モル、好ましくは1.5～20モルの割合で用いられ、炭化水素溶媒（γ）は、ハロゲン含有マグネシウム化合物（α）1モルに対して1～30モル、好ましくは1.5～15モルの割合で用いられる。

接触温度は、60～300°C、好ましくは100～200°Cであり、接触時

間は、15～300分、好ましくは30～120分である。

次に、マグネシウム化合物溶液(I)に、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する第1の化合物(δ)を加えて均一溶液(マグネシウム-ポリエーテル溶液)(II)を調製する。複数の原子を介して存在する
5 2個以上のエーテル結合を有する第1の化合物(δ)は、ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)の炭化水素溶媒(γ)への可溶化に寄与する。

この場合、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する第1の化合物(δ)は、マグネシウム化合物溶液(I)中のハロゲン含有マグネシウム化合物(α)1モルに対して0.01～1.0モル、好ましくは0.1
10 ～0.5モルの割合で用いられる。

接触温度は、-20～+300℃、好ましくは20～200℃であり、接触時間は、5～240分、好ましくは10～120分である。

次に、マグネシウム-ポリエーテル溶液(II)と、液体状態チタン化合物(ε)とを接触させ、ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)と、液体状態チ
15 タン化合物(ε)とを含む混合液(マグネシウム-チタン溶液)(III)を調製する。

この場合、液体状態チタン化合物(ε)は、マグネシウム-ポリエーテル溶液(II)中の、マグネシウム1グラム原子に対し2～100グラム原子、好
ましくは4～50グラム原子の割合で用いられる。

20 接触温度は、-70～+200℃、好ましくは-70～+50℃であり、接触時間は、5～300分、好ましくは30～180分である。

次に、マグネシウム-チタン溶液(III)を20～300℃、好ましくは
50～150℃に加熱して固体状チタン触媒(A')の懸濁液を得る。加熱時間は、10～360分、好ましくは30～300分である。

固体状チタン触媒 (A') の懸濁液を濾過などによって固液分離し、固体（固体状チタン触媒）を採取した後、さらに固体と、液体状態チタン化合物 (ε) とを接触させてもよい。

得られた固体状チタン触媒 (A') を乾燥させて、または炭化水素溶媒 (γ) 5 で洗浄して炭素数 4 以上の α -オレフィン重合用触媒とすることもできるが、炭化水素溶媒 (γ) に再懸濁して炭素数 4 以上の α -オレフィン重合用触媒として用いることもできる。

前記以外の方法として、マグネシウム-ポリエーテル溶液 (I I) と液体状態チタン化合物 (ε) とを接触させてマグネシウム-チタン溶液 (I I I) を 10 得、これに可溶化剤 (β) を接触させてもよい。この場合は、マグネシウム-チタン溶液 (I I I) を加熱した後に、可溶化剤 (β) を接触させることが好ましい。この製造方法の場合に限り、可溶化剤 (β) として複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する第 2 の化合物 (δ') を用いることができる。

15 この場合、可溶化剤 (β) は、ハロゲン含有マグネシウム化合物 (α) 1 モルに対して 0.01 ~ 5 モル、好ましくは 0.1 ~ 1 モルの割合で用いられる。

【固体状チタン触媒 (A') の原料】

【ハロゲン含有マグネシウム化合物 (α)】

本発明で用いられるハロゲン含有マグネシウム化合物 (α) は、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシ

マグネシウムハライドなどであるが、該マグネシウム化合物（ α ）は、他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、これらの化合物の、2種以上の混合物であってもよい。これらの中では、ハロゲン化マグネシウムが好ましく、特に塩化マグネシウムが好ましい。

5 ハロゲン含有マグネシウム化合物（ α ）は、本発明の固体状チタン触媒（A'）のマグネシウム（a'）、ハロゲン（c'）を構成する。

[可溶化剤（ β ）]

本発明で用いられる可溶化剤（ β ）は、ハロゲン含有マグネシウム化合物（ α ）を溶媒（ γ ）に溶解する作用を有するものである。好ましい化合物としては、
10 アルコール、金属酸エステルを含むエステルおよび複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物（ δ 、 δ' ）以外のエーテルが挙げられる。可溶化剤（ β ）は、本発明の固体状チタン触媒（A'）を構成する可溶化剤（f'）に相当する。

アルコールとして具体的には、エチレングリコール、メチルカルビトール、
15 2-メチルペントノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族（脂環式）アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール、 α 、 α -ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；n-ブチルセロソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシ基を含んだ脂肪族アルコールなどを挙げることができる。これらの中では、脂肪族アルコールが好ましく、特に2-エチルヘキサノールが好ましい。

また、エステルとしては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～18の有機酸エステルが挙げられる。

また金属酸エステルも有効であり、本発明のエステルに包含される。具体的には、チタン酸エステル、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルなどが挙げられる。

チタン酸エステルとしては、オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸-*n*-プロピル、オルトチタン酸イソプロピル、オルトチタン酸-*n*-ブチル、オルトチタン酸イソブチル、オルトチタン酸-*n*-アミル、オルトチタン酸-2-エチルヘキシル、オルトチタン酸-*n*-オクチル、オルトチタン酸フェニルおよびオルトチタン酸シクロヘキシルなどのオルトチタン酸エステル；

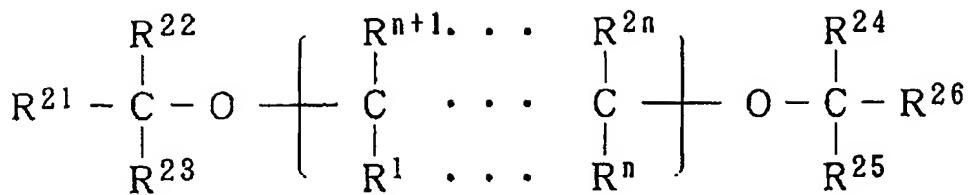
20 ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸-*n*-プロピル、ポリチタン酸イソプロピル、ポリチタン酸-*n*-ブチル、ポリチタン酸イソブチル、ポリチタン酸-*n*-アミル、ポリチタン酸-2-エチルヘキシル、ポリチタン酸-*n*-オクチル、ポリチタン酸フェニルおよびポリチタン酸シクロヘキシルなどのポリチタン酸エステルが挙げられる。

また、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルとしては、上記のようなチタン酸エステルのチタンをバナジウム、ニオブまたはジルコニウムに置換えたものが挙げられる。

複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (δ 、
5 δ') 以外のエーテルとしては、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数 2 ~ 20 のエーテルが挙げられる。
[複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (δ 、 δ')]

10 本発明で用いられる複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (δ 、 δ') (以下、ポリエーテルと称することがある。) のエーテル結合間に存在する原子 (以下、連結基と称することがある。) は、炭素、ケイ素、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素からなる群から選択される 1 種以上である。これらの連結基は、比較的嵩高い置換基、具体的には、炭素数 2 以上、
15 好ましくは 3 以上の直鎖状、分岐状、環状の置換基、より好ましくは分岐状または環状の置換基が結合しているものが望ましい。また、置換基は、複数の炭素数、好ましくは 3 ~ 20、より好ましくは 3 ~ 10、特に好ましくは 3 ~ 7 であることが好ましい。ポリエーテル (δ 、 δ') は、複数種使用してもよい。
また、第 1 のポリエーテル、第 2 のポリエーテルとして同一のポリエーテルを
20 使用することも、異なるポリエーテルを使用することもできる。ポリエーテル (δ 、 δ') は、本発明の固体状チタン触媒 (A') を構成する複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d') に相当する。

ポリエーテル (δ 、 δ') としては、例えば、下記式で示される化合物を挙げることができる。



(式中、nは2≤n≤10の整数であり、R¹～R²⁶は炭素、水素、酸素、ハロ
 5 ゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1
 種の元素を有する置換基であり、R¹～R²⁶、好ましくはR¹～R²⁰(n=20)
 は共同してベンゼン環以外の環を形成していくてもよく、また主鎖中には炭素以
 外の原子が含まれていてもよい。)

ポリエーテル(δ、δ')としては、具体的に、

10 2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメ
 トキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキ
 シプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメ
 トキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)
 -1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロ
 15 パン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチ
 ル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-
 (2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)
 -1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、
 2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘンチル-1,3-ジ
 20 メトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-

ジメトキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-

5 フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (p-クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (2-シクロヘキシルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2- (2-エチルヘキシル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキ

10 シプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (シクロヘキシルメチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-メチルブチル) -2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-メチルブチル) -2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-

15 ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

20 2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキ

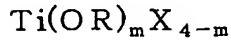
シプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシプロパン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシプロパン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシプロパン、2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシプロパン、2,2-ビス (p-メチルフェニル)-1,4-ジメトキシプロパン、2,3-ビス (p-クロロフェニル)-1,4-ジメトキシプロパン、2,3-ビス (p-フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシプロパン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,3-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシプロタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、

2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、
 5 トリス (p-メトキシフェニル) ホスフィン、メチルフェニルビス (メトキシメチル) シラン、ジフェニルビス (メトキシメチル) シラン、メチルシクロヘキシルビス (メトキシメチル) シラン、ジ-t-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、イソブロピル-t-ブチルビス (メトキシメチル) シランなどを挙げることができる。ポリエーテル (δ 、 δ') は、2種以上併用することができる。

上記の化合物中、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に 2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
 15 2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (シクロヘキシルメチル) 1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロピル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

20 [液体状態のチタン化合物 (ϵ)]

本発明で用いられる液状状態のチタン化合物 (ϵ) としては、例えば、下記式で表される4価のハロゲン含有チタン化合物を挙げることができる。



(式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、mは $0 \leq m < 4$ の

数である。)

このようなハロゲン含有チタン化合物として、具体的には、

TiCl₄、TiBr₄、TiI₄などのテトラハロゲン化チタン；Ti(OCH₃)Cl₃、
Ti(OC₂H₅)Cl₃、Ti(On-C₄H₉)Cl₃、Ti(OC₂H₅)Br₃、Ti(OisoC₄H₉)Br₃
5 などのトリハロゲン化アルコキシチタン；Ti(OCH₃)₂Cl₂、Ti(OC₂H₅)₂Cl₂、
Ti(On-C₄H₉)₂Cl₂、Ti(OC₂H₅)₂Br₂などのジハロゲン化アルコキシチタ
ン；Ti(OCH₃)₃Cl、Ti(OC₂H₅)₃Cl、Ti(On-C₄H₉)₃Cl、Ti(OC₂H₅)₃Br
などのモノハロゲン化アルコキシチタン；Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(O
n-C₄H₉)₄、Ti(Oiso-C₄H₉)₄、Ti(O-2-エチルヘキシル)₄などのテトラアルコ
10 キシチタンなどを挙げることができる。これらの中では、テトラハロゲン化チ
タンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。

チタン化合物(ε)は単独で用いてもよく、混合物の形で用いてもよい。あ
るいは下記の溶媒(γ)で希釀して用いてもよい。

[溶媒(γ)]

15 本発明で用いられる溶媒(γ)として、具体的には、プロパン、ブタン、ベ
ンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪
族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの
脂環族(脂環式)炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化
水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるい
20 はこれらの混合物などを挙げることができる。これらの中では、脂肪族炭化水
素が好ましく、特にデカンが好ましい。溶媒(γ)は、本発明の固体状チタン
触媒(A')の炭化水素(e')に相当する。

[重合触媒]

固体状チタン触媒(A')は、周期律表第I族～第III族金属の有機金属化

合物 (B') からなる触媒成分と組み合わせて炭素数 4 以上の α -オレフィンの重合に供される。例えば、固体状チタン触媒 (A') と、有機アルミニウム化合物 (B') と、必要に応じて、電子供与体 (C') とから形成される第一の重合触媒を用いて、 α -オレフィンが重合される。また固体状チタン触媒 (A') 5) と、有機アルミニウム化合物 (B') の存在下に α -オレフィンを予備重合してなる予備重合触媒 (D') と、必要に応じて、有機アルミニウム化合物 (B') および／または電子供与体 (C') とから形成される第二の重合触媒を用いても、該 α -オレフィンが重合される。

[周期律表第 I 族～第 III 族金属の有機金属化合物 (B')]

10 本発明の重合に使用される周期律表第 I 族～第 III 族金属の有機金属化合物 (B') としては、例えば、下記式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 R^a は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、 X はハロゲンまたは水素 15 であり、 n は 1 ～ 3 の数である。)

上記式において、 R^a は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、例えば、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 n- プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ 2- エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウ

ム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピル5 アルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが例示される。

また有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることもできる。



15 (式中、 R^a は前記と同様であり、 Y は $-OR^b$ 基、 $-OSi(R^c)_2$ 基、 $-OAl(R^d)_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は 1 ~ 2 の数であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物として、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

$R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ で表される化合物で、例えば、ジメチルアルミニウ

ムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど；

$R^a_n Al(OSiR^s)_{3-n}$ で表される化合物で、例えば、 $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso\text{-}Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso\text{-}Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など；

5 $R^a_n Al(OAlR^a)_2$ で表される化合物で、例えば、 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso\text{-}Bu)_2AlOAl(iso\text{-}Bu)_2$ など；

$R^a_n Al(NR^s)_2$ で表される化合物で、例えば、 $Me_2AlN\text{Et}_2$ 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNH\text{Et}$ 、 $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ 、 $(iso\text{-}Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ など；

10 $R^a_n Al(SiR^s)_2$ で表される化合物で、例えば、 $(iso\text{-}Bu)_2AlSiMe_3$ など；

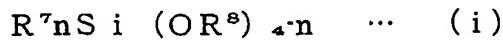
$R^a_n Al(N(R^s)AIR^b)_2$ で表される化合物で、例えば、 $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso\text{-}Bu)_2AlN(Et)Al(iso\text{-}Bu)_2$ などである。

15 好適なのは $R^a_3 Al$ 、 $R^a_n Al(OR^b)_2$ 、 $R^a_n Al(OAlR^a)_2$ で表わされる有機アルミニウム化合物である。

これらの有機アルミニウム化合物で代表される周期律表第 I 族～第 III 族金属の有機金属化合物 (B') は、予備重合触媒を製造する際にも使用される。

[電子供与体 (C')]

本発明に使用される電子供与体 (C') としては、例えば、固体状チタン触媒成分 (A') を調製する際に用いた可溶化剤 (β) および下記式 (i) で示されるケイ素化合物を挙げることができる。



(式中、n は 1、2 または 3 であり、n が 1 のとき、 R^7 は 2 級または 3 級の炭化水素基であり、n が 2 または 3 のとき、 R^7 の少なくとも 1 つは 2 級また

は3級の炭化水素基であり、R⁷は同一であっても異なっていてもよく、R⁸は炭素数1～4の炭化水素基であって、4-nが2または3であるとき、R⁸は同一であっても異なっていてもよい。)

上記式(i)で示されるケイ素化合物において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基あるいはケイ素に隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。

置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-n-ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を例示することができる。

置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基を例示することができる。

置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2-n-ブチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメ

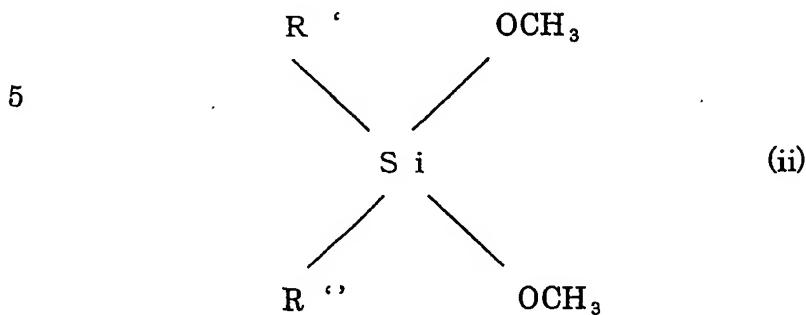
チルシクロペンタジエニル基、2,5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,8,5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基を有するシクロペンタジエニル基を例示することができる。

またケイ素に隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、イソプロピル基、s-ブチル基、s-アミル基、 α -メチルベンジル基などを例示することができ、ケイ素に隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、 α, α' -ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができる。

上記式(i)で示されるケイ素化合物は、nが1である場合には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシシランが例示される。

nが2である場合には、ジシクロペンチルジエトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシランが例示される。

n が 2 である場合には、式 (i) で示されるケイ素化合物は、下記式 (ii) で示されるジメトキシ化合物であることが好ましい。



(式中、R' および R'' は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペニタジエニル基、置換シクロペニタジエニル基、あるいはケイ素に隣接する炭素が 2 級炭素または 3 級炭素である炭化水素基を示す。)

上記式 (ii) で示されるケイ素化合物としては、例えば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペニタジエニルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン

、ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ-t-アミル-ジメトキシシラン、ジ(α , α' -ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル)ジメトキシシラン、アドマンチル-t-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ-s-ブチルジメトキシシラン

ラン、ジ-s-アミルジメトキシシラン、イソプロピル-s-ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

nが3である場合には、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペ
ンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペ
5 ナンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シク
ロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン
、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシランなどが
挙げられる。

(v) α -オレフィンの製造方法

10 [本重合]

本発明の、炭素数4以上の α -オレフィンの重合は、固体状チタン触媒(A')、周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物(B')、必要に応じて、電子供与体(C')とから形成される第一の重合触媒を用いて実施される。

本重合において、固体状チタン触媒(A')は、仕込み容積1リットル当たり
15 チタン原子に換算して、通常は約0.001～0.5ミリモル、好ましくは約0.005～0.1ミリモルの量で用いられる。周期律表第I族～第III族金属の有
機金属化合物(B')は、重合系中の固体状チタン触媒(A')中のチタン原子
1モルに対し、金属原子が、通常約1～2000モル、好ましくは約5～50
0モルとなるような量で用いられる。電子供与体(C')は、周期律表第I族～
20 第III族金属の有機金属化合物(B')の金属原子1モルに対し、通常約0.0
01モル～10モル、好ましくは0.01モル～2モルとなるような量で用いら
れる。

本重合に用いられる炭素数4以上の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-
ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデ

セン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が5～20の環状オレフィン、例えば、シクロヘプテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げること

5 ができる。これらは併用することもできる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン、エチレン、プロピレンなどをコモノマーとして使用することもできる。特に1-ブテンとプロピレンを共重合して得られる共重合体は汎用性があり、好ましい組合せである。 α -オレフィンの含有量は50モル%以上であり、本発明の重合触媒の特性を十分に発揮するのは70～100モル%の場

10 合であり、特には80～100モル%の場合である。

重合の際に、水素などの分子量調節剤を用いれば、得られる炭素数4以上の α -オレフィン重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大きい重合体が得られる。

重合温度は、通常、約20～200°C、好ましくは約50～150°Cに、圧

15 力は、通常、常圧～10 MPa、好ましくは約 2×10^{-1} ～5 MPaに設定される。

重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。

本発明の、炭素数4以上の α -オレフィンの重合は、懸濁重合などの液相重

20 合法あるいは気相重合法のいずれによってもよい。

本重合が液相重合の場合、溶媒としては、下記の予備重合の際に用いる不活性炭化水素と同様の不活性炭化水素を用いることもできるし、重合条件において液状の炭素数4以上の α -オレフィンを用いることもできる。

[予備重合]

本発明の、炭素数4以上の α -オレフィンの重合は、固体状チタン触媒（A'）と、周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物（B'）の存在下に α -オレフィンを予備重合してなる予備重合触媒（D'）と、必要に応じて、周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物（B'）および／または電子供与体（C'）とから形成される第二の重合触媒を用いても実施することができる。次に、第二の重合触媒（予備重合触媒）の調製方法と第二の重合方法を具体的に説明する。第一の重合触媒の調製方法、第一の重合触媒を用いる重合方法と本質的には変わることろはない。

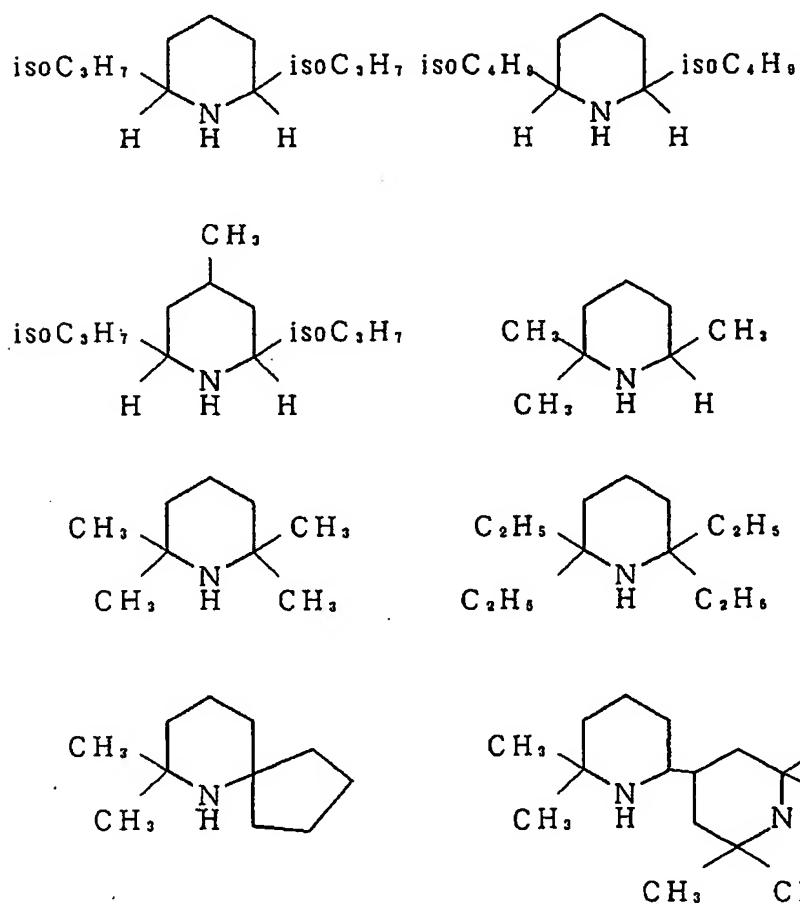
予備重合は、不活性炭化水素媒体を用い、固体状チタン触媒（A'）、周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物（B'）、電子供与体（C'）などを反応させ、次いで、炭素数4以上の α -オレフィンを加えて、通常約-20～+100°C、好ましくは約-20～+80°C、さらに好ましくは0～+40°Cの温和な条件下に実施される。

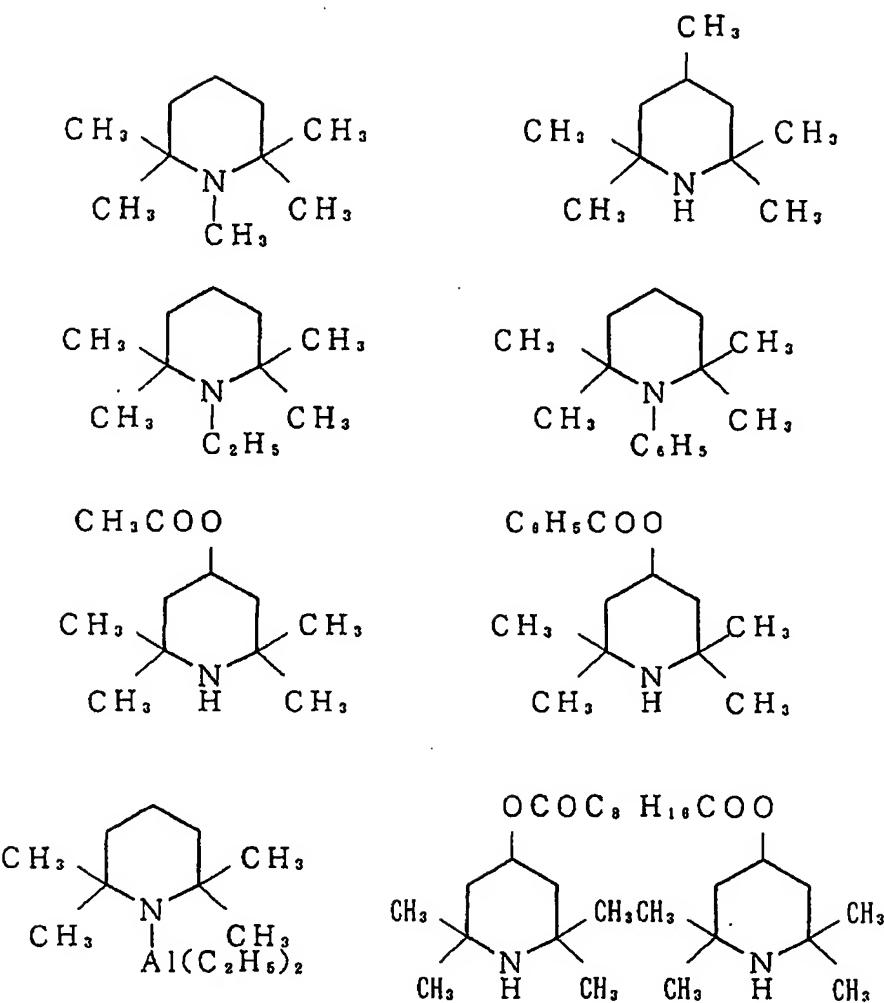
予備重合における固体状チタン触媒（A'）の濃度は、不活性炭化水素媒体1リットル当たり、チタン原子換算で通常約0.001～200ミリモル、好ましくは約0.01～50ミリモル、特に好ましくは0.1～20ミリモルの範囲であるのが望ましい。予備重合では、本重合における触媒濃度よりも高い濃度を探ることができる。

予備重合における周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物（B'）の量は、固体状チタン触媒（A'）1g当たり0.1～1000g、好ましくは0.3～500gの炭素数4以上の α -オレフィン重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒（A'）中のチタン原子1モル当たり、通常約0.1～300モル、好ましくは約0.5～100モル、特に好ましくは1～50モルの量であることが望ましい。

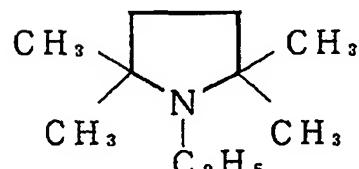
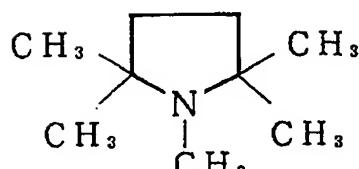
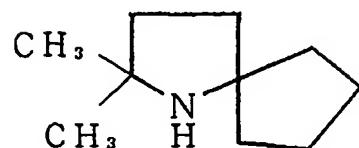
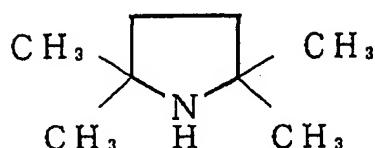
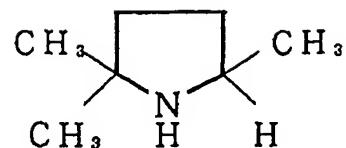
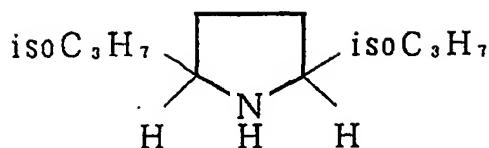
予備重合において、必要に応じて、電子供与体 (C') を加えてもよい。予備重合に使用される電子供与体 (C') は、窒素含有化合物、酸素含有化合物、リン含有化合物などである。電子供与体 (C') は、固体状チタン触媒 (A') のチタン原子 1 モル当たり 0.1 ~ 50 モル、好ましくは 0.5 ~ 30 モル、さらには好ましくは 1 ~ 10 モルの量で用いられる。

窒素含有化合物としては、例えば、以下に示すような化合物が挙げられる。





などの 2,6-置換ピペリジン類：



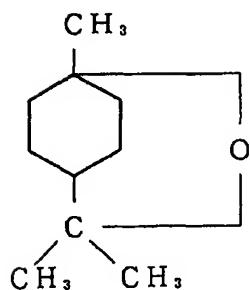
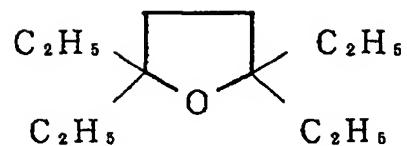
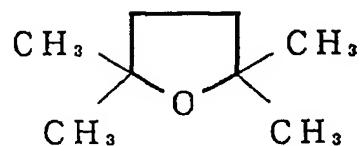
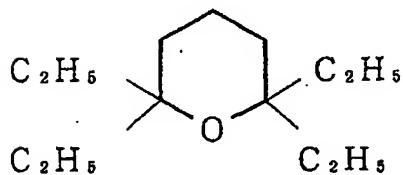
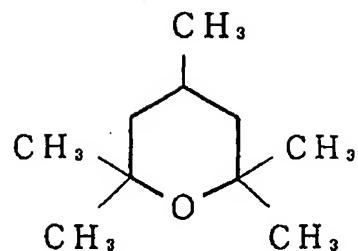
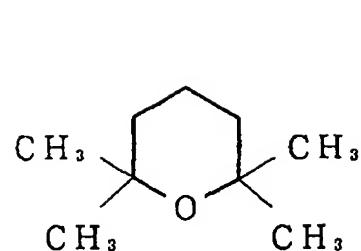
などの 2,5-置換ピロリジン類：N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、

N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類：

5 1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類などが挙げられる。

リン含有化合物としては、以下に示すような亜リン酸エステル類が好ましい。具体的には、トリエチルホスファイト、トリ-n-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ-n-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチル-n-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などである。

酸素含有化合物としては、以下に示すような化合物を用いることができる。



などの 2,6-置換テトラヒドロピラン類；2,5-置換テトラヒドロフラン類などで
5 ある。

予備重合の媒体である不活性炭化水素としては、プロパン、ブタン、ペント
ン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭
化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環

族（脂環式）炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。この中では、脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。不活性炭化水素媒体を用いる場合は、予備重合をバッチ式で行うことが好ましい。また、炭素数4以上の α -オレフィン自体を溶媒として予備重合を行うこともできるし、実質的に溶媒のない状態で予備重合を行うこともできる。

予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。分子量調節剤は、予備重合により得られる α -オレフィン重合体の135°Cのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が約0.2 dl/g以上、好ましくは約0.5～1.0 dl/gになるような量で用いることが望ましい。

予備重合で使用される α -オレフィンは、本重合で使用される炭素数4以上の α -オレフィンと同一であっても、異なっていてもよく、具体的には、プロピレンであることが好ましい。

予備重合は、固体状チタン触媒（A'）1 g当たり、 α -オレフィン重合体が0.1～1000 g、好ましくは0.3～500 g、特に好ましくは1～200 gの量の生成程度で停止される。

予備重合に使用される固体状チタン触媒（A'）および周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物（B'）は、本重合に使用される固体状チタン触媒（A'）および周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物（B'）と同一である。

本発明の固体状チタン触媒（A'）は、実質的にカルボン酸誘導体を含有しない。該カルボン酸誘導体としては、カルボン酸エステル、カルボン酸無水物などが例示できる。また、該カルボン酸誘導体を実質的に含有しないとは、固

体状チタン触媒 (A') 中の、カルボン酸誘導体の含有量が 5 重量%以下であることをいう。該カルボン酸誘導体の含有量は、1 重量%以下であることが好ましく、500 ppm以下であることがさらに好ましく、100 ppm以下であることが特に好ましい。

5 従って、本発明の重合で得られる炭素数 4 以上の α -オレフィンの重合体または共重合体は、電子供与性化合物 (C') であるカルボン酸誘導体の含有量が少なく、かつ α -オレフィンの異性化により得られるオレフィンの含有量が少ない。

該重合体または共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.01 ~ 100 dl/g、好ましくは 0.1 ~ 50 dl/g である。

以下、本発明の実施例により、さらに本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

15 実施例 1

[固体チタン触媒成分 (c-1) の調製]

無水塩化マグネシウム 6.0 kg (6.3 モル)、デカン 26.6 L および 2-エチルヘキシリアルコール 29.2 L (18.9 モル) を、140°C で 4 時間加熱反応させ、均一溶液とした。その後、溶液に 2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン 1.59 kg (7.88 モル) を添加し、110°C でさらに 1 時間攪拌混合した。

得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-24°C に保持された四塩化チタン 120 L (1080 モル) に、2.5 時間にわたって、前記の方法で得た溶液 37.0 kg を滴下した。その後、得られた溶液の温度を 6 時間かけて昇温

し、110°Cに到達した時に2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン0.68kg(3.37モル)を添加した。

さらに、溶液を110°Cで2時間攪拌し、反応させた。その後、反応混合物から熱filtrationにて固体を採取し、固体を132Lの四塩化チタンに入れ、再スラリー化した後、再びスラリーを110°Cで2時間、加熱し、反応させた。

その後、再び反応混合物から熱filtrationにて固体部を採取し、90°Cのデカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなつた時点で洗浄を止め、固体チタン触媒成分(c-1)を得た。

固体チタン触媒成分(c-1)のヘキサンスラリーの一部を採取して乾燥させ、乾燥物を分析した。固体チタン触媒成分(c-1)の質量組成は、チタン3.0%、塩素57%、マグネシウム17%および2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン18.0%であった。

[1-ブテンとプロピレンとの共重合]

内容積200Lの連続式重合器に、ヘキサンを毎時73L、1-ブテンを毎時16kg、プロピレンを毎時0.07kg、水素を毎時10NL、前記固体チタン触媒成分(c-1)をチタン原子に換算して毎時0.38ミリモル、トリエチルアルミニウムを毎時38ミリモルおよびシクロヘキシルメチルジメトキシシランを毎時1.3ミリモル供給しながら、1-ブテンとプロピレンの共重合を行い、毎時4.8kgの共重合体を得た。なお、共重合温度は60°C、平均滞留時間は0.8時間、全圧は 3×10^{-1} MPa・Gであった。得られた共重合体の物性(プロピレン含有量、極限粘度[η]、分子量分布Mw/Mn、融点Tm、アイソタクティックペンタッド分率、1/2結晶転移時間、引張弾性率E、B値)を第1表に示す。

[樹脂組成物の製造]

上記で得られたブテン-プロピレン共重合体とポリ-1-ブテン（融点 124 °C、極限粘度 1.2、 M_w/M_n 3.6、1/2 結晶転移時間 1.5 時間、アイソタクチックペントッド分率 94.1%）とを質量比 4:1 にて混合し、核剤としての高密度ポリエチレン（MFR: 13 g/10 min、密度: 965 5 kg/m³）を該樹脂組成物 100 重量部に対し 0.2 重量部並びに耐熱安定剤を加えて、スクリュー径 40 mm φ の一軸押出機を用いて溶融混合し、樹脂組成物を製造した。該樹脂組成物の物性を第 1 表に示す。

[パイプの製造]

上記で得られた樹脂組成物に、耐熱安定剤（フェノール系、ベンゾトリアゾール系、金属石鹼）を加え、一軸押出機を用いてペレットに造粒した。得られたペレットを、スクリュー径 90 mm φ のパイプ成形機にて、設定温度 180 °C、冷却水温度 11 °C、成形速度 3 m/分の条件で、内径 27 mm、肉厚 2.4 mm のパイプに押出成形した。

パイプの静水圧試験の結果を合わせて第 1 表に示す。

15 [測定法]

ブテン-プロピレン共重合体、該共重合体を含有する樹脂組成物およびパイプの物性などの測定法を下記する。

(1) ブテン-プロピレン共重合体のプロピレン含有量

共重合体 30 ~ 50 mg をヘキサクロルブタジエン 0.5 cm³ に溶解し、超伝導型 NMR（日本電子（株）製、GSH-270）を使用して、測定温度 115 ~ 120 °C、測定範囲 180 ppm、積算回数 500 ~ 10000、パルス間隔 4.5 ~ 5 秒、パルス幅 4.5° の条件にて測定した。

(2) 融点 T_{m_1}

共重合体を、厚さ 0.1 mm の金枠を用い、厚さ 50 μm のポリエステルシ

ート、厚さ $100\mu\text{m}$ のアルミ板、厚さ 1mm の鉄板で挟み、 190°C で5分間保持後、 5MPa で空気抜きし、さらに、 5MPa で5分間保持した。ついで、 20°C に水冷されている冷却プレスによって、 5MPa で5分間冷却してシートを得た。

5 その後、7日間室温で放置したシートを $4\sim 5\text{mg}$ 、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-2型）のサンプルパンに入れ、 20°C から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ のスピードで 200°C まで昇温した。昇温時の融解ピーク頂点の温度を T_{m_1} とした。融点は耐熱性の尺度となる。

(3) 引張弾性率E

10 厚さ 2mm の金枠を用いた以外は、融点の測定の場合と同様に、共重合体から厚さ 2mm のシートを作成し、7日間経過したもの測定用試料とした。該試料を、インストロン社製の万能試験機ASTM IV号を使用して、チャック間の距離 64mm 、引張速度 $50\text{mm}/\text{分}$ にて測定を行った。

15 なお、 23°C における引張弾性率Eは、使用条件での硬さを示し、パイプの耐圧強度の尺度となる。また、 95°C における引張弾性率Eは、高温での硬さを示し、耐熱性の尺度となる。

(4) 分子量分布 M_w/M_n

(i) 分子量が知られている標準ポリスチレン（単分散ポリスチレン、東洋曹達（株）製）を用いて、ポリスチレンの分子量Mに対応するGPC（ゲルバーミエーションクロマトグラフィー）のカウントを測定し、分子量MとEV（Elution Volume：溶出体積）との較正曲線を作成した。

(ii) GPCにより、測定試料のゲルバーミエーションクロマトグラムを測定し、上記(i)で作成した較正曲線を用いて、下記一般式で規定される数平均分子量($M_n = \sum M_i N_i / \sum N_i$)および重量平均分子量($M_w = \sum M_i^2 N_i /$

$\Sigma M_i N_i$ ）を計算し、 M_w/M_n を決定した。

分子量分布は可撓性、押出成形性の尺度となる。

（5）極限粘度[η]

アトランティック型粘度計を用いて135°Cで、試料のデカリン溶液の比粘度を測定し、比粘度から極限粘度[η]を算出した。

極限粘度は強度、押出成形性の尺度となる。

（6）1/2結晶転移時間

X線回折装置（理学電機（株）製 RU-300、Cuターゲット、50kv、300mA）を用い、I型結晶の（100）面反射ピーク強度のII型結晶の（200）面反射ピーク強度に対する比を測定し、時間経過に伴う強度比の飽和値の1/2に達する時間を測定した。

1/2結晶転移時間は成形後の養生時間の尺度となる。

（7）B値

NMR分析装置（日本電子（株）製 LA-500 FT-NMR）を用い測定温度：120°C、溶媒：o-ジクロロベンゼン、内部標準：重水素化ベンゼン、パルスモード：プロトン完全デカップリング、パルス幅：45度、パルス間隔：5.5秒の条件にて測定して得られるNMRスペクトルから、4.0.2 ppm (BBダイアッド由来)、4.3.3 ppm (BPダイアッド由来)、4.6.4 ppm (PPダイアッド由来)の骨格メチレンのピーク面積を計測し、20 BB、BPおよびPPのダイアッドモル分率を求めた。ついで、ダイアッドモル分率より式 $B = BB + BP/2$ 、および式 $P = PP + BP/2$ により、B (1-ブテン) およびP (プロピレン) の含有量を求め、さらに、式 B 値 $= BP / (2 \times B \times P)$ によりB値を算出した。なお、BBは1-ブテン連鎖、BPは1-ブテンとプロピレンの結合、PPはプロピレン連鎖を示す。

B値は共重合体のランダム性の尺度であり、これが大きいほど1-ブテン連鎖またはプロピレン連鎖が短くなり、1-ブテンおよびプロピレンの分布が一様であることを示す。

(8) アイソタクティックペントッド分率

5 NMR分析装置（日本電子（株）製 LA-500 FT-NMR）を用い測定温度：120°C、溶媒：ヘキサクロロブタジエン、内部標準：重水素化ベンゼンの条件にて測定を行った。

アイソタクティックペントッド分率は（共）重合体の立体規則性を示す。

(9) パイプの静水圧強度

10 パイプの静水圧強度は、ISO 167に従って、95°C、フープストレス = 6 MPaの条件にて測定した。結果を第1表に合わせて示した。実施例の場合は、2万時間を超えており、十分な実用的強度を有している。

実施例2

〔固体チタン触媒成分（c-2）の調製〕

15 無水塩化マグネシウム4.28kg（4.5モル）、デカン26.6Lおよび2-エチルヘキシリアルコール21.1L（135モル）を、140°Cで5時間加熱反応させ、均一溶液とした。この溶液に無水フタル酸1kg（6.78モル）を添加し、130°Cでさらに1時間攪拌混合し、均一溶液とした。

得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20°Cに保持された四塩化チタン120L（1080モル）に、2時間にわたって滴下した。その後、得られた溶液の温度を4時間かけて昇温し、110°Cに到達した時にジイソブチルフタレート3.02L（11.3モル）を添加した。

さらに、溶液を110°Cで2時間攪拌し、反応させた。その後、反応混合物から熱濾過にて固体を採取し、固体を165Lの四塩化チタンに入れた。得ら

れたスラリーを 110 °C で 2 時間、加熱反応させた。

その後、再び反応混合物から熱filtration にて固体部を採取し、110 °C のデカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなった時点で洗浄を止め、固体チタン触媒成分 (c-2) を得た。

5 固体チタン触媒成分 (c-2) のヘキサンスラリーの一部を採取して乾燥させ、乾燥物を分析した。固体チタン触媒成分 (c-2) の質量組成は、チタン 2.5%、塩素 58%、マグネシウム 18% およびジイソブチルフタレート 1 3.8% であった。

[1-ブテンとプロピレンとの共重合]

10 有機ケイ素化合物触媒成分 (e) として、シクロヘキシリルメチルジメトキシランに代えてジシクロペンチルジメトキシシランを使用し、かつ共重合温度を 57.5 °C としたこと以外は、実施例 1 と同様にして共重合を行い、ブテン-1-プロピレン共重合体を製造した。共重合条件を第 1 表に示す。

[樹脂組成物およびパイプの製造]

15 上記で得られた共重合体について、実施例 1 と同様にしてポリ-1-ブテン、核剤および添加剤を混合して樹脂組成物を調製し、さらに、パイプを成形した。得られた共重合体および樹脂組成物の物性並びにパイプの静水圧試験の結果を第 1 表に示す。

実施例 3

20 実施例 2 のブテン-1-プロピレン共重合体の製造において、有機金属化合物触媒成分 (d) として、トリエチルアルミニウムに代えてトリイソブチルアルミニウムを用い、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシリルメチルジメトキシシランを使用し、かつ、第 1 表に示す重合条件にて実施例 2 の重合を繰り返し、第 1 表に示す物性を有するポリ-1-ブテンを製造した。

該重合体について、核剤を高密度ポリエチレン0.2重量部からエチレンビスステアリルアミド0.05重量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてポリ-1-ブテンを混合して樹脂組成物を調製し、パイプを成形した。

得られた重合体および樹脂組成物の物性並びにパイプの静水圧試験の結果を
5 第1表に示す。

比較例1

実施例2のブテン-プロピレン共重合体の製造において、共重合成分としてのプロピレンを用いずに、有機金属化合物触媒成分(d)として、トリエチルアルミニウムに代えてトリイソブチルアルミニウムを用い、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用し、かつ、第1表に示す重合条件にて実施例2の重合を繰り返し、第1表に示す物性を有するポリ-1-ブテンを製造した。

該重合体について、実施例1と同様にしてポリ-1-ブテンを混合して樹脂組成物を調製し、パイプを成形した。

15 得られた重合体および樹脂組成物の物性並びにパイプの静水圧試験の結果を第1表に示す。

比較例2

実施例2のブテン-プロピレン共重合体の製造において、有機金属化合物触媒成分(d)として、トリエチルアルミニウムに代えてトリイソブチルアルミニウムを用い、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用し、かつ、第1表に示す共重合条件で実施例2の共重合を繰り返し、第1表に示す物性を有するブテン-プロピレン共重合体を製造した。

該共重合体について、実施例1と同様にしてポリ-1-ブテンを混合して樹

脂組成物を調製し、パイプを成形した。

得られた共重合体および樹脂組成物の物性並びにパイプの静水圧試験の結果を第1表に示す。

第1表

項目	単位	ブテン共重合体(A)				
		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
Ti触媒	-	c-1	c-2	c-2	c-2	c-2
A1助触媒	-	TEA	TEA	TIBA	TIBA	TIBA
ドナー	-	*1	*2	*1	*1	*1
A1/Ti	モル比	100	100	100	100	100
A1/ドナー	モル比	30	30	30	30	30
圧力	kg/cm ²	3	3	3	3	3
重合温度	℃	60	57.5	60	60	60
滞留時間	h	0.8	0.8	1	1	1
重合体生成量	kg/h	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
活性	kg/mol-Ti	10000	10000	3000	3000	3000
C3含量	mol%	2.8	3.6	5.4	0	5.4
融点	℃	126	120	118	122	118
極限粘度	dl/g	3	3.1	3	3.1	3
Mw/Mn	-	3.5	3.5	3.8	3.8	3.8
アイソタクティックペンクト分率	%	93.3	93.5	89.5	90.8	89.6
引張弾性率(23℃)	Mpa	400	410	273	300	275
引張弾性率(95℃)	Mpa	116	123	86	90	86
370-6.67×C3	Mpa	351	346	334	370	334
1/2結晶転移時間	h	23	10	7	48	7
B値	-	0.95	0.98	0.91	-	0.91
項目	単位	樹脂組成物				
核剤 HDPE*3	重量部	0.2	0.2	0	0.2	0.2
核剤 EBSA*4	重量部	0	0	0.05	0	0
C3含量	mol%	2.2	2.9	4.3	0	4.3
融点	℃	126	125	126	126	123
極限粘度	dl/g	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Mw/Mn	-	4.02	4.03	4.1	4.06	4.1
アイソタクティックペンクト分率	%	93.7	93.8	89.8	91.2	89.8
1/2結晶転移時間	h	20	8	5	40	5
引張弾性率(23℃)	Mpa	480	520	380	320	300
引張弾性率(23℃)	Mpa	145	160	140	120	115
400-6.67×C3	Mpa	385	381	371	400	371
静水圧強度 95℃×6MPa	h	>24526	>24526	21574	13985	11725
B値	-	0.93	0.96	0.89	-	0.89

注) 樹脂組成物の配合: ブテン共重合体/ポリ-1-ブテン=4/1 (質量比)

*1: シクロヘキシリメチルジメトキシシラン

*2: ジシクロベンチルジメトキシシラン

*3: 高密度ポリエチレン (MFR: 13g/10min, 密度: 965kg/m³)

*4: エチレンビスステアリルアミド

実施例 4

[固体状チタン触媒成分 (A ' - 1) の調製]

無水塩化マグネシウム 6. 0 kg (6.3モル)、デカン 26. 6 L および 2-エチルヘキサンオール 29. 2 L (18.9モル) を、140°C で 4 時間加熱反応させ、均一なマグネシウム化合物溶液 (I) とした。その後、溶液 (I) に 2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン 1. 59 kg (1.88モル) を添加し、さらに 110°C で 1 時間攪拌混合した。

得られた均一なマグネシウム-ポリエーテル溶液 (II) を室温まで冷却し、溶液 (II) 37. 0 kg を -24°C に保持された四塩化チタン 120 L (10.80モル) に 2. 5 時間にわたって滴下した。得られたマグネシウム-チタン溶液 (III) の温度を 6 時間かけて昇温し、110°C に到達した時に、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン 0. 68 kg (3.37モル) を添加し、得られた溶液 (IV) を 110°C で 2 時間攪拌し、反応させた。

その後、反応生成液から熱濾過にて採取した固体を 132 L の四塩化チタンに入れ、再懸濁させた後、再び懸濁液を 110°C で 2 時間加熱し、反応させた。

その後、再び反応生成液から熱濾過にて固体を採取し、110°C のデカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなったら、洗浄を止め、固体状チタン触媒 (A ' - 1) を得た。

固体状チタン触媒 (A ' - 1) のヘキサン懸濁液の一部を採取して乾燥し、乾燥物を分析した。固体状チタン触媒 (A ' - 1) の質量組成はチタン 3. 0 %、マグネシウム 1.7 %、塩素 5.7 % および 2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン 18.0 % であった。ジイソブチルフタレートは検出されなかった。

[重合]

内容積 200 L の連続式重合器に、毎時ヘキサンを 73 L、1-ブテンを 1.6 kg、プロピレンを 0.07 kg、水素を 10 N L、固体状チタン触媒 (A ' - 1) をチタン原子に換算して 0.38 ミルモル、トリエチルアルミニウム (B ') 38 ミリモルおよびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMMS) (C ') を 1.3 ミリモル供給しながら、1-ブテンとプロピレンの共重合を行い、毎時 4.8 kg の共重合体を得た。共重合温度は 60 °C、平均滞留時間は 0.8 時間、全圧は 3×10^{-1} MPa · g であった。得られた共重合体の物性 (プロピレン含有量、融点、極限粘度 [η]、分子量分布) を第 2 表に示した。

(1) ブテン-プロピレン共重合体中のプロピレン含有量の測定は下記によった。

得られた共重合体 30 ~ 50 mg をヘキサクロルブタジエン 0.5 cm³ に溶解し、超伝導型 NMR (日本電子 (株) 製、GSH-270) を使用して、測定温度 115 ~ 120 °C、測定範囲 180 ppm、積算回数 500 ~ 1000、パルス間隔 4.5 ~ 5 秒、パルス幅 45° の条件にて測定した。

(2) 融点 T_{m1} の測定は下記によった。

共重合体を厚さ 0.1 mm の金枠を用い、厚さ 50 μ m のポリエステルシート、厚さ 100 μ m のアルミ板、厚さ 1 mm の鉄板で挟み、190 °C で 5 分間保持後、5 MPa で空気抜きし、さらに 5 MPa で 5 分間保持した。次に、20 °C に水冷されている冷却プレスによって 5 MPa で 5 分間冷却してシートを得た。その後、7 日間室温で放置したシートを 4 ~ 5 mg、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製、DSC-2 型) のサンプルパンに入れ、20 °C から 10 °C/分のスピードで 200 °C まで昇温した。昇温時の、融解ピークの頂点の温度を T_{m1} とした。融点は耐熱性の尺度となる。

(3) 極限粘度 $[\eta]$ の測定は下記によった。

アトランティック型粘度計を用いて 135°C で、試料のデカリン溶液の比粘度を測定し、比粘度から極限粘度 $[\eta]$ を算出した。

極限粘度は強度、押出成形性の尺度となる。

(4) 2-ブテン生成量の測定は下記によった。

重合中に生成する 2-ブテン量は、重合器内気相部に含まれる 2-ブテン量を、ガスクロマトグラフ法により測定した。

比較例 3

[固体状チタン触媒成分 (A'-2) の調製]

無水塩化マグネシウム 4.28 kg (4.5 モル)、デカン 22.5 L および 2-エチルヘキサノール 21.1 L (13.5 モル) を、140°C で 5 時間加熱反応させ、均一なマグネシウム化合物溶液 (I) とした。その後、溶液 (I) に無水フタル酸 1 kg (6.78 モル) を添加し、さらに 130°C で 1 時間攪拌混合し、無水フタル酸を溶解させた。

得られた均一なマグネシウム-無水フタル酸溶液を室温に冷却した後、この均一溶液 7.5 L を -20°C に保持された四塩化チタン 120 L (1080 モル) に 2 時間にわたって滴下した。その後、得られたマグネシウム-チタン溶液の温度を 4 時間かけて昇温し、110°C に到達した時に、ジイソブチルフタレート 3.02 L (11.3 モル) を添加した。この溶液を 110°C で 2 時間攪拌し、反応させた。その後、反応生成液から熱濾過にて固体を採取し、該固体を 165 L の四塩化チタンに入れ、再懸濁させた後、再び懸濁液を 110°C で 2 時間加熱し、反応させた。

再び反応生成液から熱濾過にて固体を採取し、110°C のデカンおよびヘキサンを用いて洗浄した。洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなったら、洗

浄を止め、固体状チタン触媒 (A' - 2) を得た。

固体状チタン触媒 (A' - 2) のヘキサン懸濁液の一部を採取して乾燥させ、乾燥物を分析した。固体状チタン触媒 (A' - 2) の質量組成はチタン 2.4%、マグネシウム 20%、塩素 60%、ジイソブチルフタレート 13.0% であった。従って、カルボン酸誘導体の含有量は 13.0% である。

なお、フタル酸誘導体の含有量はガスクロマトグラフ法により測定した。すなわち、50 ml のメスフラスコへ試料約 0.5 g を秤量し、アセトンを加えて溶解させた。内部標準物質を添加して攪拌後、13% アンモニア水を滴下し、分解させた。静置分離後、上層部を供試料とした。分離カラムとして溶融シリカキャピラリーカラムを使用して各成分を分離し、内部標準法で定量した。

[重合]

固体状チタン触媒 (A' - 2) を用いたこと以外は、実施例 4 の共重合を繰り返し、ブテン-1-プロピレン共重合体を製造した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

固体 状 チ タ ン 触 媒 と 活 性	記号 (a') : Mg (b') : Ti (c') : ヘロケン (d') : ホリエーテル (e') : 炭化水素 (f'-1) : エチルヘキサノール (f'-2) : カルボン酸誘導体 (シ) イソブチルフタレート : 重合活性 : 2-ブテン生成量	単位 重量 % 重量 % 重量 % 重量 % 重量 % 重量 % 重量 % 重量 % g/mmol-Ti ppm	実施例 4	比較例 3
			A' - 1	A' - 2
			17	20
			3.0	2.4
			57	60
			18.0	0
			2.2	2.0
			2.8	2.6
			0	13.0
重 合 体 物 性	(1) ブロヒレン含有量	mol%	2.8	2.8
	(2) 融点	°C	126	120
	(3) 極限粘度	dL/g	3	3
	(4) Mw/Mn		3.5	3.8

本発明のブテン系共重合体または該ブテン系共重合体を含有する樹脂組成物からは、耐熱性、低温特性、取扱い易さに優れ、耐熱クリープ特性が一段と優れる成形体を得ることができる。従って、本発明の成形体、特にパイプは、耐熱性、低温特性、取り扱い易さに加えて耐熱クリープ特性に優れている。

また、本発明の固体状チタン触媒および α -オレフィンの製造方法によれば、粒径が揃い、微粉量が少なく、かつ嵩密度の高い、カルボン酸を実質的に含有しない上記のブテン系共重合体を含む炭素数4以上の α -オレフィンの重合体または共重合体を高い重合活性にて、容易に製造し得る。

産業上の利用可能性

本発明のブテン系共重合体または該ブテン系共重合体を含有する樹脂組成物からは、耐熱性、低温特性、取扱い易さに優れ、耐熱クリープ特性が一段と優れる成形体を得ることができる。従って、本発明の成形体、特にパイプは、耐熱性、低温特性、取り扱い易さに加えて耐熱クリープ特性に優れており産業上の利用可能性が高い。

また、本発明の固体状チタン触媒および α -オレフィンの製造方法によれば、粒径が揃い、微粉量が少なく、かつ嵩密度の高い、カルボン酸を実質的に含有しない上記のブテン系共重合体を含む炭素数4以上の α -オレフィンの重合体または共重合体を高い重合活性にて、容易に製造し得るので産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

1. (1a) 引張弾性率E (測定温度23°C) が345 MPa以上および/または

- (1b) 引張弾性率E (測定温度95°C) が133 MPa以上であって、
- (2) 重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比、M_w/M_nが2~30、
- (3) 極限粘度[η] (溶媒デカリン、測定温度135°C) が1~6 dl/g、
- (4) 融点T_m (示差走査型熱量計) が150°C以下であり、かつ、

1-ブテンから導かれる共重合単位 (a) 99.9~80モル%と、炭素数2~10のα-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) から導かれる共重合単位 (b) 0.1~20モル%とからなることを特徴とするブテン系共重合体 (A)。

2. 上記ブテン系共重合体 (A) において、引張弾性率E (測定温度23°C) が、下式

$E \text{ (MPa)} > 370 - 6.67 \times (\text{炭素数2} \sim \text{10の} \alpha\text{-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) 含有量})$

を満たすことを特徴とする請求項1に記載のブテン系共重合体 (A)。

(ただし、炭素数2~10のα-オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) 含有量は、共重合体 (A) に対するモル百分率である。)

3. 上記ブテン系共重合体 (A) の1/2結晶転移時間 (X線回折法) が、40時間以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のブテン系共重合体 (A)。

4. 上記ブテン系共重合体 (A) の、

$^{13}\text{C-NMR}$ により下式にて求められるB値が、0.92~1.1であり、

$$B \text{ 値} = P_{\text{oB}} / (2 P_{\text{o}} \cdot P_{\text{B}})$$

(式中、P_{oB}は全連鎖数に占めるブテン-α-オレフィンの連鎖数の割合を示

し、 P_B はブテン成分のモル分率を示し、 P_O は α -オレフィンのモル分率を示す。) かつ、

アイソタクティックペンタッド分率 ($^{13}\text{C-NMR}$) が 91% 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体 (A)。

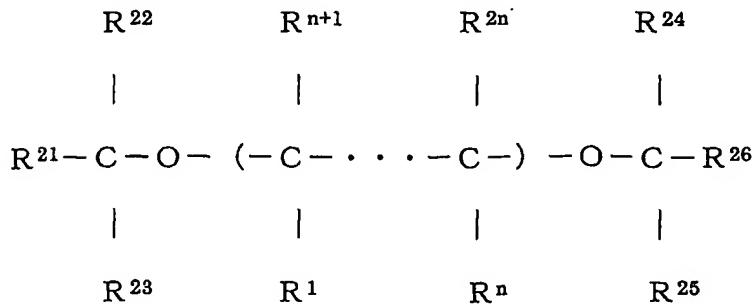
5. 上記ブテン系共重合体 (A) の、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比、 M_w/M_n が 2 ~ 7. 9 であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体 (A)。

6. 上記炭素数 2 ~ 10 の α -オレフィン (ただし、1-ブテンを除く) から導かれる共重合単位 (b) が、プロピレン単位であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体 (A)。

7. 示差走査熱量計で測定した上記ブテン系共重合体 (A) の吸熱ピーク (融点 T_m) が、単一であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体 (A)。

8. 上記ブテン系共重合体 (A) が、下記成分を含有する触媒系を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体 (A)。

(c) チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下式で表される 2 個以上のエーテル結合を有する化合物を含む固体状チタン触媒成分、



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{26}$ は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、

ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～R²⁶は、ベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には、炭素以外の原子が含まれていてもよい。nは、2≤n≤10の整数である。)並びに、

(d) 周期律表の第I族～第IIII族金属を含む有機金属化合物触媒成分。

9. 1-ブテンから導かれる共重合単位 (a) 99.9～80モル%と、炭素数2～10のα-オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)から導かれる共重合単位 (b) 0.1～20モル%とからなるブテン系共重合体 (A) を含有する樹脂組成物であって、該樹脂組成物の、

(1 a) 引張弾性率E(測定温度23°C)が360 MPa以上、および／または

(1 b) 引張弾性率E(測定温度95°C)が138 MPa以上であって、

(2) 重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比、M_w／M_nが2～30、

(3) 極限粘度[η](溶媒デカリン、測定温度135°C)が1～6 dl/g、

(4) 融点T_m(示差走査型熱量計)が110～150°Cであることを特徴とするブテン系共重合体樹脂組成物。

10. 上記ブテン系共重合体樹脂組成物の引張弾性率E(測定温度23°C)が、下式

E(MPa) > 400 - 6.67 × (炭素数2～10のα-オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)含有量)

を満たすことを特徴とする請求項9に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

(ただし、炭素数2～10のα-オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)含有量は、組成物全体に対するモル百分率である。)

11. 上記ブテン系共重合体樹脂組成物の1／2結晶転移時間(X線回折法)

が、40時間以下であることを特徴とする請求項9または10に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

12. 上記ブテン系共重合体樹脂組成物において、さらに核剤を含むことを特徴とする請求項9ないし11に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

13. 上記核剤がアミド系化合物であることを特徴とする請求項12に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

14. 上記ブテン系共重合体樹脂組成物の、

^{13}C -NMRにより下式にて求められるB値が、0.90~1.08であり、

$$B\text{ 値} = P_{\text{OB}} / (2P_{\text{o}} \cdot P_{\text{B}})$$

(式中、 P_{OB} は全連鎖数に占めるブテン- α -オレフィンの連鎖数の割合を示し、 P_{B} はブテン成分のモル分率を示し、 P_{o} は α -オレフィンのモル分率を示す。) かつ、

アイソタクティックペンタッド分率 (^{13}C -NMR) が91.5%以上であることを特徴とする請求項9ないし13のいずれか1項に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

15. 上記ブテン系共重合体樹脂組成物の、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比、 M_w/M_n が2~7.9であることを特徴とする請求項9ないし14のいずれか1項に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

16. 前記ブテン系共重合体(A)を構成する炭素数2~10の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)から導かれる共重合単位(b)が、プロピレン単位であることを特徴とする請求項9ないし15のいずれか1項に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

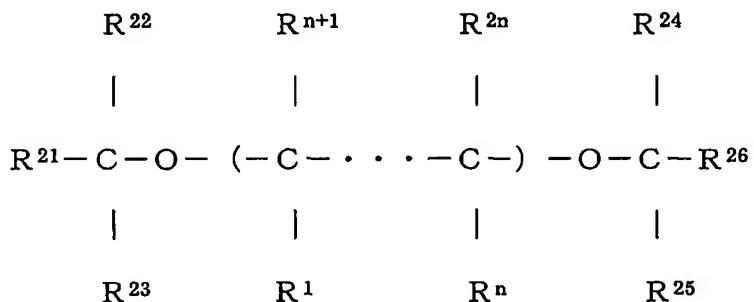
17. 上記ブテン系共重合体樹脂組成物が、さらにポリ-1-ブテン(B)を含有することを特徴とする請求項9ないし16のいずれか1項に記載のブテ

ン系共重合体樹脂組成物。

18. 前記ブテン系共重合体 (A) を 40~90 重量% および上記ポリ-1-ブテン (B) を 60~10 重量% 含有することを特徴とする請求項 9 ないし 17 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

19. 上記ブテン系共重合体 (A)、または上記ブテン系共重合体 (A) およびポリ-1-ブテン (B) が、下記成分を含有する触媒系を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項 9 ないし 18 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体樹脂組成物。

(c) チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下式で表される 2 個以上のエーテル結合を有する化合物を含む固体状チタン触媒成分、



(式中、 $R^1 \sim R^{26}$ は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ は、ベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には、炭素以外の原子が含まれていてもよい。 n は、 $2 \leq n \leq 10$ の整数である。) 並びに、

(d) 周期律表の第 I 族～第 I I I 族金属を含む有機金属化合物触媒成分。

20. 請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体 (A) または請求項 9 ないし 19 のいずれか 1 項に記載のブテン系共重合体樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

21. 成形体がパイプであることを特徴とする請求項20に記載の成形体。
22. パイプの静水圧試験（測定温度95°C、フープストレス6MPa）において、破壊時間が2万時間以上であることを特徴とする請求項21に記載の成形体。
23. 成形体がパイプ継ぎ手であることを特徴とする請求項20に記載の成形体。
24. (a') マグネシウム: 5~35重量%
(b') チタン: 0.3~10重量%
(c') ハロゲン: 30~75重量%
(d') 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物: 0.5~30重量%
(e') 炭化水素: 0.05~20重量% および
(f') 可溶化剤: 0.05~7重量%
を含有することを特徴とする炭素数4以上の α -オレフィン重合用固体状チタン触媒。
25. ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)、ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)を溶解し得る可溶化剤(β)と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する第1の化合物(δ)を溶媒(γ)中で接触させて溶液(I I)を得、該溶液(I I)に液体状態のチタン化合物(ε)を接触させて得ることを特徴とする炭素数4以上の α -オレフィン重合用固体状チタン触媒。
26. カルボン酸誘導体を実質的に含有しないことを特徴とする請求項24または25に記載の炭素数4以上の α -オレフィン重合用固体状チタン触媒。
27. (a') マグネシウム: 5~35重量%

(b') チタン : 0.3~10重量%

(c') ハロゲン : 30~75重量%

(d') 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5~30重量%

(e') 炭化水素 : 0.05~20重量% および

(f') 可溶化剤 : 0.05~7重量%

を含有する固体状チタン触媒(A')、周期律表第I族～第III族から選択される金属を含む有機金属化合物(B')と、必要に応じて加えられる電子供与体(C')の存在下に、炭素数4以上の α -オレフィンを重合または共重合することを特徴とする炭素数4以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法。

28. ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)、ハロゲン含有マグネシウム化合物(α)を溶解し得る可溶化剤(β)と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する第1の化合物(δ)を溶媒(γ)中で接触させて溶液(II)を得、該溶液(II)に液体状態のチタン化合物(ε)を接触させて得た固体状チタン触媒(A')、周期律表第I族～第III族から選択される金属を含む有機金属化合物(B')と、必要に応じて加えられる電子供与体(C')の存在下に、炭素数4以上の α -オレフィンを重合または共重合することを特徴とする炭素数4以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法。

29. カルボン酸誘導体を実質的に含有しない請求項27または28に記載の固体状チタン触媒(A')、周期律表第I族～第III族から選択される金属を含む有機金属化合物(B')と、必要に応じて加えられる電子供与体(C')の存在下に、炭素数4以上の α -オレフィンを重合または共重合すること

を特徴とする炭素数4以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法。

30. 1-ブテンまたは1-ブテンと他の炭素数4以上の α -オレフィンとを重合または共重合することを特徴とする請求項27ないし29のいずれか1項に記載の炭素数4以上の α -オレフィン重合体または共重合体の製造方法。

31. 請求項27ないし30のいずれか1項に記載の、炭素数4以上の α -オレフィンの重合または共重合により得られる α -オレフィン重合体または共重合体の α -オレフィン含有量が50モル%以上であることを特徴とする炭素数4以上の α -オレフィン重合体または共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. ,

PCT/JP01/05760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08F 210/08, C08F 4/654, C08L 23/20, C08F 10/08, C08J 5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08F 10/00-10/14, C08F 110/00-110/14, C08F 210/00-210/18,
C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-302038 A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims; Par. Nos. [0010], [0051]; working example (Family: none)	1-7,9-18,20-23
X	EP 585869 A1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 09 March, 1994 (09.03.94), Claims; page 17, lines 40 to 44 & JP 6-336503 A & CN 1087094 A & US 5780378 A & KR 142072 B1	1-8,20,24-31
Y	EP 353319 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 07 February, 1990 (07.02.90), entire description & JP 63-230716 A & CN 1040037 A	9-19,21-23, 1-7,9-18,20
Y	EP 135358 A1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 27 March, 1985 (27.03.85), entire description & US 4600762 A & JP 60-38414 A	21-23 1-7,9-18,20
Y		21-23

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 August, 2001 (02.08.01)Date of mailing of the international search report
14 August, 2001 (14.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05760

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-119213 A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 30 May, 1987 (30.05.87), entire description (Family: none)	1-7, 9-18, 20
Y		21-23
Y	EP 172961 A1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 05 March, 1986 (05.03.86), Claims & JP 59-206417 A	21-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl', C08F 210/08, C08F 4/654, C08L 23/20, C08F 10/08, C08J 5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl', C08F 10/00-10/14, C08F 110/00-110/14, C08F 210/00-210/18, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-302038 A (三井石油化学工業株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 97), 特許請求の範囲, 【0010】 , 【0051】 , 実施例参照 (ファミリーなし)	1-7, 9-18, 20-23
X	EP 585869 A1 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 9. 3月. 1994 (09. 03. 94), 特許請求の範囲, 17頁40-44行 &JP 6-336503 A &CN 1087094 A &US 5780378 A &KR 142072 B1	1-8, 20, 24-31
Y		9-19, 21-23,

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02.08.01	国際調査報告の発送日 14.08.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小出 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	EP 353319 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD) 7. 2月. 1990 (07. 02. 90), 明細書全体 &JP 63-230716 A &CN 1040037 A	1-7, 9-18, 20
Y		21-23
X	EP 135358 A1 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 27. 3月. 1985 (27. 03. 85), 明細書全体 &US. 4600762 A &JP 60-38414 A	1-7, 9-18, 20
Y		21-23
X	JP 62-119213 A (三井石油化学工業株式会社) 30. 5月. 1987 (30. 05. 87), 明細書全体 (ファミリーなし)	1-7, 9-18, 20
Y		21-23
Y	EP 172961 A1 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 5. 3月. 1986 (05. 03. 86), 特許請求の範囲 &JP 59-206417 A	21-23